MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXIV. BAND.

JAHRGANG 1913.

WIEN, 1913.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

275411

MONATSHEFTE
FÜR
CHEMIE
UND
VERWANDTE THEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXIV. BAND.

JAHRGANG 1913.

WIEN, 1913.
AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTS-BUCHHÄNDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Inhalt.

Seite

Inhalt III

Berichtigungen IX

Jaroschy St. Über isomere Ester der Trichlorbenzoylbenzoesäure . . . 1

Kremann R. und **Noss F.**, Zur Theorie des Skinner-Case'schen elektrolytischen Thermoelementes Sn ($CrCl_3$)Pt und über andere Elemente vom analogen Typus. (Mit 6 Textfiguren) 7

Egerer G. und **Meyer H.**, Zur Kenntnis der aromatischen Ketonsäureester. (Mit 2 Textfiguren) 69

Wagner C. L., Über zeitliche Hydrolyse. (Mit 6 Tafeln) 95

Abel E., Katalytische Studien. II. Bariumionenkatalyse. (Vorläufige Mitteilung) 171

Weitzenböck R. Eine Synthese des Pyrens 193

Jowitschitsch M. Z., Vollständige Löslichkeit des Chromihydrates in Ammoniak 225

Weber S., Halogensubstitutionsprodukte der Azofarbstoffe 243

Salvaterra H., Vergleichende Untersuchung von Methoden zur quantitativen Farbstoffbestimmung 255

Hönigschmid O., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXIX. Revision des Atomgewichtes des Radiums durch Analyse des Radiumbromids. (Mit 1 Textfigur) 283

Zellner J., Zur Chemie der höheren Pilze. IX. Mitteilung: Über die durch *Exobasidium Vaccinii* Woron. auf *Rhododendron ferrugineum* L. erzeugten Gallen. 311

— Zur Chemie der höheren Pilze. X. Mitteilung: Über *Armillaria mella* Vahl., *Lactarius piperatus* L., *Pholiota squarrosa* Müll. und *Polyporus betulinus* Fr. 321

Fischl S., Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Tetramethyldiamidobenzhydrol und über das Pinakon des Michlerschen Ketons 337

Haschek E. und **Hönigschmd O.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXI. Zur Frage der Reinheit des internationalen Radiumstandards 351

275411

Seite

Kailan A., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXII. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 5. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf sterilisierte wässerige Rohrzuckerlösungen 359

Hemmelmayr F., v., Über den Einfluß der Art und Stellung der Substituenten auf die Festigkeit der Bindung der Carboxylgruppe in den substituierten Benzoesäuren 365

Kofler M., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXIII. Die Löslichkeit der Ra-Emanation in Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. (Mit 1 Textfigur) 389

Paneth F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung XXXIV. Über eine neue Methode zur Konzentrierung von Polonium 401

Bamberger M. und **Krüse K.,** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. (IV. Mitteilung.) (Mlt 2 Textfiguren) . . 403

Abel E. und **Baum G.,** Katalytische Studien. III. Katalytische Reaktionsablenkungen (Mit 1 Textfigur) 425

Meyer H. und **Staffen F.,** Über Derivate der Isocinchomeronsäure und das α, β'-Diaminopyridin. (Zweite Mitteilung über Diamine der Pyridinreihe) 517

Zeynek R., v., Überdenblauen Farbstoff aus den Flossen des *Crenilabruspavo* 535

Donau J., Über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. (Mit 2 Textfiguren) 553

Meyer H. und **Schlegl K.,** Über Anhydride aromatischer Sulfosäuren . . 561

Seer Chr., Verhalten des Dibenzoyl-1, 5-dibenzylaminoanthrachinons gegen alkalisches Natriumhydrosulfit 579

Zeynek R., v., Chemische Studien über *Rhizostoma Cuvieri* 581

Scholl R., Holdermann K. und **Langer A.,** Über Tetraäthylester und Teramid der Asparagindicarbonsäure als Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäueester 623

Seer Chr. und **Ehrenreich K.,** Versuche zur Darstellung eines Tetraoxydianthrachinonyls mit Alizarinstellung der Hydroxyle 631

Meyer H. und **Beer R.,** Über die Perkin'sche Reaktion 649

Goldschmiedt G., Die Struktur des Ratanhins 659

Rothmund V. und **Burgstaller A.,** Über die Geschwindigkeit der Zersetzung des Ozons in wässeriger Lösung. (Mit 1 Tafel und 2 Textfiguren) 665

— und **Burgstaller A.,** Über die Bestimmung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. (Mit 1 Textfigur) 693

Philippi E., Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid mit Benzol und mit Toluol. (II. Mitteilung) 705

— und **Uhl A.,** Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäureäthylester 717

Georgievics G., v., Studien über Adsorption in Lösungen. IV. Abhandlung: Über die Bedeutung des x der Verteilungsformel und die Ursachen der Sorption. (Mit 1 Textfigur) 733

Seite

Georgievics G., v., Studien über Adsorption in Lösungen. V. Abhandlung: Lösung, Adsorption, chemische Verbindung, Adhäsion. (Mit 2 Textfiguren) 751

Friedl F., Über das β-Nitropyridin und einige seiner Reduktionsprodukte 759

Knöpfer G., Über die Einwirkung von Hydrazin und Hydrazinderivaten auf geschmolzenes Chloralhydrat 769

Kohn M., Darstellung des Mesityloxyds aus dem Diacetonalkohol . . . 779

— und **Ostersetzer A.,** Anhydridbildung bei einer Diaminooxysäure 781

— und **Ostersetzer A.,** Zur Kenntnis der 1-Methylisatine 787

Ostersetzer A., Darstellung des Methylphenylphthalids 795

Franke A. und **Pollitzer E.,** Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde 797

Hemmelmayr F., v., Über die Einwirkung von Salpetersäure auf die Dioxybenzoesäuren 811

Abel E., Katalytische Studien. IV. $H^{\cdot}$-Ionen-Katalyse und -Autokatalyse der katalytisch abgelenkten Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfat-Reaktion. (Mit 5 Textfiguren) 821

Mauthner M., Über den Karnosingehalt der Säugetiermuskeln 883

Klemenc A., Methoxyl- und Äthoxylbestimmung durch Maßanalyse (Mit 1 Textfigur) 901

Brunner K., Über Chinoncarbonsäureester 913

Wagner C. L., Über zeitliche Hydrolyse. (II. Mitteilung.) (Mit 2 Textfiguren) 931

Donau J., Über eine neuartige, durch die Wasserstoffflamme hervorgerufene Lumineszenz an Erdalkali-, besonders Calciumpräparaten, welche Wismut oder Mangan enthalten, sowie über den Nachweis von Spuren der letzteren 949

Zerner E., Zum Nachweis des Formaldehyds mit *p*-Nitrophenylhydrazin . 957

Pfannl M. † und **Wölfel E.,** Über Isochinicin, ein dem Chinicin analoges Umwandlungsprodukt aus Isoconchinin 963

Scholl R., Bemerkungen über *meso*-Benz- und *meso*-Naphthodianthron . 973

Schwinger E., Ein Schmelzpunktbestimmungsapparat für hohe Temperaturen. (Mit 1 Textfigur) 977

Zerner E. und **Löti C., v.,** Zur Kenntnis des Euxanthons 981

Kremann R., Beiträge zur Kenntnis periodischer Erscheinungen in der Chemie. (Mit 8 Textfiguren) 995

Zinke A., Über die Einwirkung von Dimethylanilin auf 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon 1007

Scholl R., Über den Mechanismus der Umlagerung von *o*-Nitrotoluol in Anthranilsäure und die Übertragung der Reaktion in die Anthrachinonreihe 1011

Russ F. und **Pokorny E.,** Über die Sublimationsdruckkurve des Stickstoffpentoxyds. (Mit 3 Textfiguren) 1027

— und **Pokorny E.,** Über die Darstellung und den Schmelzpunkt von Stickstoffpentoxyd. (Mit 1 Textfigur) 1051

Seite

Wegscheider R. und **Zmerzlikar F.**, Über Diacetine und andere Glycerinabkömmlinge 1061

Kremann R. und **Hönel H.**, Über die Löslichkeit von Acetylen in Aceton und Aceton-Wassergemischen. (Mit 1 Textfigur) 1089

Doelter C., Einige synthetische Versuche an Silicaten. (Mit 1 Textfigur) . 1095

Meyer H., **Brod L.** und **Soyka W.**, Über die Lignocerinsäure. (Mit 8 Textfiguren) 1113

— und **Brod L.**, Zur Kenntnis der Montansäure 1143

— und **Soyka W.**, Über das Candellilawachs 1159

— und **Beer R.**, Über eine neue Synthese des Carbostyrils 1173

Zeisel S. und **Friedrich A.**, Über das Oxycolchicin 1181

Philippi E., Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf β-Aminokrotonsäureester und β-carbäthoxylierten Aminokrotonsäureester . 1187

Meyer H. und **Beer R.**, Beiträge zur Kenntnis des Erdnußöls. (Mit 2 Textfiguren) 1195

Kailan A., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXIX. Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte 1209

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XL. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 6. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf die Jodide der alkalischen Erden 1245

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLI. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 7 . 1269

Kremann R. und **Klein H.**, Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkte der Phasenlehre. (II. Mitteilung.) Das ternäre System Tripalmitin—Stearinsäure—Palmitinsäure. (Mit 14 Textfiguren) . 1291

Hopfgartner K., Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen einiger Acetate in Essigsäure. (Mit 2 Textfiguren) 1313

Zeisel S. und **Stockert K., v.**, Über den anscheinenden Kolloidcharakter des Colchicins und dessen Molekulargröße 1327

— und **Stockert K., v.**, Über einige bromhaltige Abkömmlinge des Colchicins 1339

Abel E., Katalytische Studien. V. Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung. I. (Mit 4 Textfiguren) 1349

— Katalytische Studien. VI. Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung. II. (Mit 3 Textfiguren) 1361

Paneth F. und **Hevesy G., v.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLII. Über Versuche zur Trennung des Radium *D* von Blei 1393

— und **Hevesy G., v.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLIII. Über Radioelemente als Indikatoren in der analytischen Chemie 1401

Seite

Sachs G., Über die Reaktion zwischen Acetessigester und Phenyljodidchlorid 1409

Mudrovčić M., Studien über Oxy- und Dioxybiphenyldicarbonsäuren . . 1417

Burstin H., Über die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Benzylidenacetoxim 1443

Bamberger M. und **Krüse K.,** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. (V. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur) . . . 1449

Kremann R. und **Hönel H.,** Über die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton. (Mit 5 Textfiguren) . . . 1469

Klimont J. und **Meisl E.,** Über die Bestandteile tierischer Fette. Das Fett von *Cervus elaphus* 1489

Seer Chr. und **Dischendorfer O.,** Über die drei isomeren Di-α-naphthoylbenzole 1493

Roslav L., Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes des 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylesters mit Benzaldehyd 1503

Rebek M., Über die Kondensation von *p*-Toluylaldehyd mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester. (Mit 1 Textfigur) 1519

Weishut F., Über die Kondensation von Anisaldehyd mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester 1547

Seib J., Kondensation von 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester mit *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd 1567

Paneth G. und **Hevesy G. v.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLIV. Über elektrochemische Vertretbarkeit von Radioelementen. (Mit 4 Textfiguren) 1593

Paneth F. und **Hevesy G., v.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLV. Über die Gewinnung von Polonium 1605

Zerner E., Über Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazoessigester 1609

Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazomethan und Diazoessigester. (II. Mitteilung) 1631

— und **Waltuch R.,** Ein Beitrag zur Kenntnis der Pentosurie vom chemischen Standpunkt 1639

Lasch G., Über einige Derivate des Orthochlorbenzaldehyds und der Melilotsäure 1653

Meyer H., Beer R. und **Lasch G.,** Eine neue Synthese des Cumarins. (Mit 1 Textfigur) 1665

Pollak J., Über das Dithiobrenzcatechin 1673

Dafert F. W. und **Miklauz R.,** Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit den Erdalkalimetallen 1685

Auer v. Welsbach C., Die Zerlegung des Yttebiums in seine Elemente. (Nachtrag) 1713

Kohn M., Umsetzungen von Laktonen 1729

— und **Ostersetzer A.,** Über Derivate des Isatins und des Dioxindols 1741

— und **Grauer F.,** Das Verhalten des Trinitroanisols zu tertiären Basen 1751

Seite

Kremann R., Suchy C. Th. und **Maas R.,** Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. I. Mitteilung: Die bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedenen Nickeleisenlegierungen (Mit 6 Tafeln und 5 Textfiguren) 1757

Eckert A. und **Halla O.,** Über schwefelhaltige Derivate der Stearinsäure 1811

— und **Halla O.,** Zur Kenntnis der isomeren Ölsäuren 1815

Böck F. und **Moser L.,** Die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Wasserstoff und Titantetrachloriddampf. (II. Mitteilung.) Über ein polymorphes Titantrichlorid (Mit 2 Textfiguren) 1825

Georgievics G., v., Studien über Adsorption in Lösungen. VI. Abhandlung: Der Verteilungssatz 1851

Röttinger A. C. und **Wenzel F.,** Über die Eignung von Bromessigsäureestern für Grignard'sche Synthesen 1867

Franke A., Über das abnormale Verhalten einiger 1, 3-Dibrom- und 1, 3-Dioxyparaffine 1893

Wenzel F., Über die Kondensation des Phloroglucins mit Aldehyden. I. Mitteilung 1915

Eckert A., Zur Kenntnis der Bohn-Schmidt'schen Reaktion in der Benzolreihe und über die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl in Nitroverbindungen 1957

Späth Ernst, Über die Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumhaloide 1965

Register:

Autorenregister 2017

Sachregister 2025

Formelregister 2167

Berichtigungen

für den XXXIV. Band der Monatshefte für Chemie (1913).

Seite 2, Zeile 4 von unten lies: $C_{14}H_7O_3Cl_3$ statt $C_{44}H_7O_3Cl_3$.

» 4, » 4 » » » $C_{15}H_9O_3Cl_3$ » $C_{17}H_9O_3Cl_3$.

» 9, » 3 » oben » $Sn(CrCl_3)Pt$ » $Sn(CrCl_2)Pt$.

» 8, » 1 » » » R. Kremann » F. Kremann.

» 84, » 4 » » » Benzoylchlorbenzoesäure statt Chlorbenzoylbenzoesäure.

» 86, » 1 » » » H. Meyer statt H. Mayer.

» 90, » 12 » » » $\underbrace{\text{Berechnet}}_{295}$ statt $\underbrace{\text{Berechnet}}_{296}$

» 96, » 6 » unten » molar statt molal.

» 97, » 21 » oben » $x\,Fe(OH)^{\cdot\cdot}$ statt $x\,Fe(OH)^{\cdot\cdot\cdot}$.

» 245, » 7 » » » β-Naphtol-8-sulfosäure statt β-Naphtol-8 Sulfosäure.

» 250, » 16 » unten » α_1-Amido-β_1-naphtol-β_3-sulfosäure statt α_1 Amido-β_1 Naphtol-β_3 sulfosäure.

» 327, » 1 » oben » *Lactarius* statt *Lacterius*.

» 520, » 14 » » » bei 254° statt bei 154°.

» 528, » 12 » » » α, β'-Monoäthylurethylpyridylazid statt α, β'-Monoäthylurethylpyridilazyd.

» 538, » 18 » » » seien statt sind.

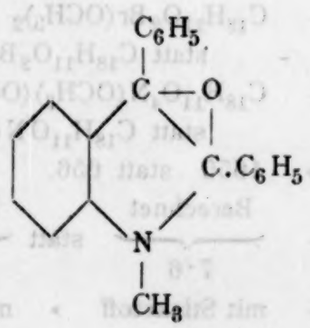
» 595, » 1 » » » Cuvieri statt Cuivieri.

» 663, » 9 » unten » β-*p*-Oxyphenyläthylmethylamin statt α-*p*-Oxyphenyläthylmethylamin.

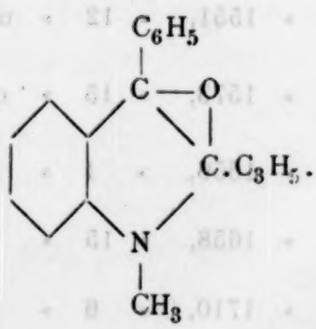
» 735, » 21 » oben » Säuren statt Säure.

» 777, » 4 » » » $C_9H_9ON_2Cl_3$ statt $C_9H_9ON_2Cl_2$.

» 789, » 9 » » lies:



statt



Seite 815, Zeile 4 bis 3 von unten lies: Tetranitro-*o*-benzochinon statt Tetranitro-*o*-chinon.

» 967, » 7 von unten lies: Chinicins statt Chinins.

» 995, » 8 » oben » asymptotisch statt assymptotisch.

» 1001, » 15 » » » Tartrat- statt Tatrat-.

» 1055, » 1 » unten » vorhergehende statt nachfolgende.

» 1055, » 13 » » » aus der vorhergehenden Mitteilung ergibt statt aus der nachfolgenden Mitteilung ergeben wird.

» 1111, » 1 » » » Chromdiopsiden statt Chromoxyden.

» 1195, » 14 » » » vorhergehenden » folgenden.

» 1205, » 5 » » » Erdnußölsäuren » Erdölsäuren.

» 1239, » 2 » » » [2] Abgesehen... » [1] Abgesehen...

» 1264, » 1 » » » (1913); M. f. Ch., *34*, 1225 u. f. (1913) statt (1913, im Drucke).

» 1266, » 1 » » » (1913); M. f. Ch., *34*, 1225 u. f. (1913) statt (1913, im Drucke).

» 1267, » 1 und 2 von unten lies: (1913); M. f. Ch., *34*, 1210 bis 1211 (1913) statt (1913, im Drucke).

» 1269, » 3 von unten lies: (1913); M. f. Ch., *34*, 1245 u. f. (1913) statt (1913, im Drucke).

» 1282, » 1 » » » 1913; M. f. Ch., *34*, 1210 u. f. (1913) statt 1913 (im Drucke).

» 1342, » 6 » » » ausgefällt statt ausgefüllt.

» 1343, » 7 » oben » $C_{18}H_{10}(OCH_3)_4Br_3O_2N$ statt $C_{18}H_{10}(OCH_3)_4Br_3O_2$.

» 1434, » 6 » unten » 2, 3-Oxynaphtoesäure statt 2, 3-Oxynaphthocsäure.

» 1435, » 2 » oben » 3-Acetoxybiphenyl-... statt 3-Azetoxybiphenyl-...

» 1494, » 17 » » » *o*-Di-α-naphtoylbenzols statt *o*-D_1-α-naphthoylbenzols.

» 1508, » 22 » » » $C_{30}H_{22}O_2N_3(OCH_3)$ statt $C_{30}H_{22}O_2N_3(OCH)_3$.

» 1511, » 3 » unten » $C_{23}H_{22}O_2N(OCH_3)$ » $C_{23}H_{22}O_2N(OCH)_3$.

» 1525, » 25 » oben » $C_{31}H_{23}O_5(OCH_3)$ » $C_{31}H_{23}O_5(CH_3)$.

» 1548, » 7 » » » ...-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 statt ...-2-Oxynaphtoesäureester.

» 1551, » 12 » unten » $C_{18}H_{11}O_2Br(OCH_3)_2$ statt $C_{18}H_{11}O_2Br(OCH_3)2$.

» 1573, » 15 » oben » $C_{18}H_{11}O_4N(OCH_3)(OC_2H_5)$ statt $C_{18}H_{11}ON(OCH_3)(OC_2H_5)$.

» 1656, » 1 » » » 1656 statt 656.

» 1658, » 15 » » » $\underbrace{\text{Berechnet}}_{7\cdot6}$ statt $\underbrace{\text{Berechnet}}_{7\cdot1}$

» 1710, » 6 » » » mit Stickstoff » mit Wasserstoff.

Seite 1767, Zeile 13 von unten lies: → $^0/_0$ Fe statt → $^0/_0$ Te.
» 1767, » 8 » » » vorstehender statt nachstehender.
» 1770, » 5 » oben » → *g* Ni/Fe statt → *g* N:/Te.
» 1785, » 13 » » » elektrolytisches statt elektrolytisch es.
» 1811, » 15 » unten » folgende statt vorhergehende.
» 1818, » 12 » oben » $C_{14}H_{29}CH=CH.CH_2.COOH$ statt $C_{19}H_{29}CH=CH.CH_2.COOH$.
» 1947, » 10 » unten » Fraunhofer-Linien statt Fraunhofen-Linien.
» 1949, » 7 » » » $C_{21}H_{22}O_7$ statt $C_{21}H_{22}O_{77}$.
» 1988, » 15 » » » dem statt den.
» 1998, » 11 » oben » *o*-Methoxyphenylphenylmethan statt *o*-Methoxyphenyl, phenylmethan.
» 2007, » 17 » unten » *p*-Methoxyphenylphenylmethan statt *p*-Methoxyphenyl, phenylmethan.
» 2009, » 11 » oben » 1-para-Methoxyphenyl-2-phenyläthan statt 1-para-Methoxyphenyl, 2-phenyläthan.

Über isomere Ester der Trichlorbenzoylbenzoesäure

von

Dr. **Stephan Jaroschy.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Im Laufe einer zu anderen Zwecken unternommenen Untersuchung war ich veranlaßt, eine bisher unbekannte Trichlorbenzoylbenzoesäure darzustellen. Da gleichzeitig am hiesigen Institut die Arbeit: »Zur Kenntnis der aromatischen Ketonsäureester«[1] in Angriff genommen wurde, in welcher die Isomerieverhältnisse der Ester der Benzoylbenzoesäure sowie chlorierter Benzoylbenzoesäuren studiert werden und die manche aufklärende Ergänzung zu den Arbeiten von Goldschmiedt und Lipschitz,[2] von Hans Meyer[3] und anderen bringt, sah ich mich veranlaßt, ebenfalls Ester der genannten Säure darzustellen.

Ich lasse im folgenden die Resultate als Vervollständigung der studierten Esterreihe folgen und verweise, was das Prinzipielle anbelangt, auf die zitierte Arbeit von G. Egerer und H. Meyer.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Trichlorbenzoylbenzoesäure diente die 1,4-Dichlorphtalsäure. Aus der mir zur Verfügung stehenden technischen Dichlorphtalsäure, die ein Gemisch der drei Isomeren darstellt, wurde die 1,4-Säure durch

---

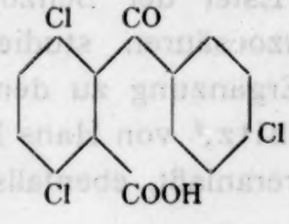
[1] G. Egerer und H. Meyer (siehe die Abhandlung p. 69).

[2] Goldschmiedt und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *25* (1904), p. 1171.

[3] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *25* (1904), p. 475, 1177.

Kombination der beiden Verfahren von Graebe[1] und Villiger[2] gewonnen, und zwar zuerst über das Zink- und Calciumsalz nach Villiger und Verestern des gewonnenen Anhydrids nach Graebe.

Das Anhydrid der reinen Säure wird in der zehnfachen Menge Chlorbenzol in der Siedehitze gelöst und 2 Mol Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Nach 4 bis 5 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und das überschüssige Chlorbenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wird mit starker Sodalösung zwei- bis dreimal im Dampfstrom ausgelaugt. Die jedesmal abfiltrierten Lösungen des Alkalisalzes werden vereinigt und mit Schwefelsäure in der Kälte gefällt. Das meist ölig ausfallende Produkt wird unter Wasser bald fest und kann durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von der unverändert gebliebenen Phtalsäure getrennt werden, die sich leicht in Wasser löst. Aus Eisessig, noch besser aus Toluol, krystallisiert die Säure in farblosen Plättchen vom Schmelzpunkt 157°. Sie erweist sich als Trichlorbenzoylbenzoesäure, der nach bekannten Analogien die Stukturformel



zuzuschreiben ist.

Bei der Titration in alkoholischer Lösung verbrauchten 1·051 *g* Säure 3·14 *cm*³ $^1/_n$ KOH; daraus Molekulargewicht: gefunden 334·5, berechnet für $C_{14}H_7O_3Cl_3$ 329·5.

Chlorbestimmung:

0·1465 *g* Säure ergaben 0·1887 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{44}H_7O_3Cl_3$
Cl.....	31·84	32·22

[1] Berl. Ber., XXXIII (1900), p. 2019.

[2] Berl. Ber., XLII (1909) p. 3529.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Säure die auch für die Pseudoester charakteristische Farbenreaktion.

Das der Säure entsprechende Anthrachinon wurde durch längeres Erhitzen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf 150° hergestellt. Es erweist sich identisch sowohl mit dem von Egerer und Meyer aus Chlorphtalsäure und Dichlorbenzol, als auch mit einem durch Chlorieren von 1,4-Dichloranthrachinon-β-sulfosaurem Natrium[1] hergestellten Produkt. Zur Darstellung werden am besten 5 *g* Säure mit 50 *g* konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, mit Natronlauge neutralisiert, abfiltriert, mit Lauge gewaschen. Aus Eisessig rotgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 238°.

Folgende Ester der Trichlorbenzoylbenzoesäure wurden dargestellt und untersucht:

	Schmelzpunkt	Farbenreaktion mit H_2SO_4		Darstellung
Methylester..	90°	farblos	*n*	1. Schwefelsäure—Alkohol 2. Silbersalz—Jodmethyl 3. Umwandlung aus dem ψ-Ester
Methylester..	153/4°	gelb	ψ	Thionylchlorid—Alkohol
Äthylester ..	105/6°	farblos	*n*	1. Schwefelsäure—Alkohol 2. Aus dem ψ-Ester
Äthylester ..	151°	gelb	ψ	Thionylchlorid—Alkohol

5 *g* Säure werden in Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Das trockene Salz wird mit einem geringen Überschuß von Jodmethyl $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt (die Reaktion geht schon teilweise in der Kälte vor sich). Beim Absaugen vom ausgeschiedenen Jodsilber erstarrt der Ester meist sofort. Aus Petroläther oder Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 89 bis 90°.

[1] D. R. P. 214.714. Frdl. IX, 679.

Über isomere Ester der Trichlorbenzoylbenzoesäure

von

Dr. **Stephan Jaroschy.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Im Laufe einer zu anderen Zwecken unternommenen Untersuchung war ich veranlaßt, eine bisher unbekannte Trichlorbenzoylbenzoesäure darzustellen. Da gleichzeitig am hiesigen Institut die Arbeit: »Zur Kenntnis der aromatischen Ketonsäureester«[1] in Angriff genommen wurde, in welcher die Isomerieverhältnisse der Ester der Benzoylbenzoesäure sowie chlorierter Benzoylbenzoesäuren studiert werden und die manche aufklärende Ergänzung zu den Arbeiten von Goldschmiedt und Lipschitz,[2] von Hans Meyer[3] und anderen bringt, sah ich mich veranlaßt, ebenfalls Ester der genannten Säure darzustellen.

Ich lasse im folgenden die Resultate als Vervollständigung der studierten Esterreihe folgen und verweise, was das Prinzipielle anbelangt, auf die zitierte Arbeit von G. Egerer und H. Meyer.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Trichlorbenzoylbenzoesäure diente die 1,4-Dichlorphtalsäure. Aus der mir zur Verfügung stehenden technischen Dichlorphtalsäure, die ein Gemisch der drei Isomeren darstellt, wurde die 1,4-Säure durch

---

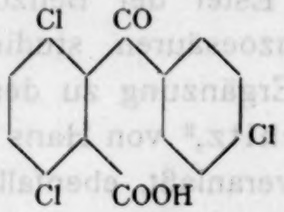
[1] G. Egerer und H. Meyer (siehe die Abhandlung p. 69).

[2] Goldschmiedt und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *25* (1904), p. 1171.

[3] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *25* (1904), p. 475, 1177.

Kombination der beiden Verfahren von Graebe[1] und Villiger[2] gewonnen, und zwar zuerst über das Zink- und Calciumsalz nach Villiger und Verestern des gewonnenen Anhydrids nach Graebe.

Das Anhydrid der reinen Säure wird in der zehnfachen Menge Chlorbenzol in der Siedehitze gelöst und 2 Mol Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Nach 4 bis 5 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und das überschüssige Chlorbenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wird mit starker Sodalösung zwei- bis dreimal im Dampfstrom ausgelaugt. Die jedesmal abfiltrierten Lösungen des Alkalisalzes werden vereinigt und mit Schwefelsäure in der Kälte gefällt. Das meist ölig ausfallende Produkt wird unter Wasser bald fest und kann durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von der unverändert gebliebenen Phtalsäure getrennt werden, die sich leicht in Wasser löst. Aus Eisessig, noch besser aus Toluol, krystallisiert die Säure in farblosen Plättchen vom Schmelzpunkt 157°. Sie erweist sich als Trichlorbenzoylbenzoesäure, der nach bekannten Analogien die Stukturformel



zuzuschreiben ist.

Bei der Titration in alkoholischer Lösung verbrauchten 1·051 *g* Säure 3·14 *cm*³ $^1/_n$ KOH; daraus Molekulargewicht: gefunden 334·5, berechnet für $C_{14}H_7O_3Cl_3$ 329·5.

Chlorbestimmung:

0·1465 *g* Säure ergaben 0·1887 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{44}H_7O_3Cl_3$
Cl.....	31·84	32·22

[1] Berl. Ber., XXXIII (1900), p. 2019.

[2] Berl. Ber., XLII (1909) p. 3529.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Säure die auch für die Pseudoester charakteristische Farbenreaktion.

Das der Säure entsprechende Anthrachinon wurde durch längeres Erhitzen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf 150° hergestellt. Es erweist sich identisch sowohl mit dem von Egerer und Meyer aus Chlorphtalsäure und Dichlorbenzol, als auch mit einem durch Chlorieren von 1,4-Dichloranthrachinon-β-sulfosaurem Natrium[1] hergestellten Produkt. Zur Darstellung werden am besten 5 *g* Säure mit 50 *g* konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, mit Natronlauge neutralisiert, abfiltriert, mit Lauge gewaschen. Aus Eisessig rotgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 238°.

Folgende Ester der Trichlorbenzoylbenzoesäure wurden dargestellt und untersucht:

	Schmelzpunkt	Farbenreaktion mit H_2SO_4		Darstellung
Methylester..	90°	farblos	*n*	1. Schwefelsäure—Alkohol 2. Silbersalz—Jodmethyl 3. Umwandlung aus dem ψ-Ester
Methylester..	153/4°	gelb	ψ	Thionylchlorid—Alkohol
Äthylester ..	105/6°	farblos	*n*	1. Schwefelsäure—Alkohol 2. Aus dem ψ-Ester
Äthylester ..	151°	gelb	ψ	Thionylchlorid—Alkohol

5 *g* Säure werden in Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Das trockene Salz wird mit einem geringen Überschuß von Jodmethyl $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt (die Reaktion geht schon teilweise in der Kälte vor sich). Beim Absaugen vom ausgeschiedenen Jodsilber erstarrt der Ester meist sofort. Aus Petroläther oder Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 89 bis 90°.

[1] D. R. P. 214.714. Frdl. IX, 679.

0·156 *g* Ester ergaben 0·106 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9O_3Cl_3$
CH_3O	9·0	9·0

Der Ester zeigt mit H_2SO_4 keine Färbung. Der gleiche Ester wird auch durch vierstündiges Erhitzen der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol am Rückflußkühler erhalten. Der Mischungsschmelzpunkt ergibt die Identität.

Der isomere Methylester wird erhalten durch Lösen des Säurechlorids in Methylalkohol, wobei zu beachten ist, daß das Chlorid nur ganz kurze Zeit mit dem Alkohol in Berührung bleiben darf, da andernfalls untrennbare Gemische beider Ester resultieren. Praktisch wird dies einfach durchgeführt, indem das Chlorid in Alkohol gebracht und die alkoholische Lösung sofort in bereitstehende Sodalösung gegossen wird.

2 *g* Säure, in etwa 10 cm^3 Thionylchlorid gelöst, werden $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt, das Thionylchlorid abdestilliert und das Chlorid wie oben angegeben verarbeitet. Aus der Sodalösung wird der Ester mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt ein Öl, das durch Reiben mit dem Glasstab in wenigen Minuten zum Erstarren gebracht werden kann. Aus Methylalkohol werden farblose Kryställchen vom Schmelzpunkt 153/4° erhalten. Der Ester gibt mit Schwefelsäure die charakteristische orangegelbe Farbenreaktion der Säure.

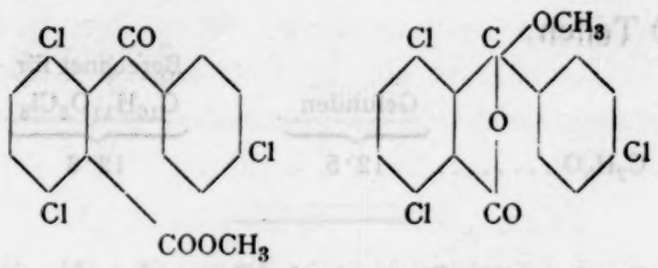
0·2018 *g* Ester ergaben 0·1415 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_9O_3Cl_3$
CH_3	9·3	9·0

Als Struktur wäre für die beiden Ester folgende anzusehen.

n (Schmelzpunkt 90°) ψ (Schmelzpunkt 153°)



Bei Versuchen zur Umwandlung der Ester zeigte sich, daß der ψ-Ester durch Befeuchten mit Thionylchlorid und 12- bis 15stündiges Kochen mit Methylalkohol in den *n*-Ester umgewandelt werden kann, was berechtigt, diesen Ester als den stabilen anzusehen und ihm obige Strukturformel zu geben. Immerhin scheint die Umwandlungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Molekulargewicht eine kleinere zu werden, da selbst nach 15stündigem Kochen der Ester noch eine schwache Gelbfärbung mit Schwefelsäure gibt. Auch der etwas unscharfe Schmelzpunkt deutet noch auf Verunreinigung mit dem ψ-Ester, während bei Mono- und Dichlorbenzoylbenzoesäureestern die Umwandlung in 12 Stunden, in einzelnen Fällen in noch viel kürzerer Zeit vollkommen erreicht war.

Auf dieselbe Weise wurden die beiden isomeren Äthylester dargestellt, und zwar der normale durch Kochen mit Schwefelsäure und Alkohol. Aus Äthylalkohol erhält man schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 105/6°.

Der Pseudoester, mit Thionylchlorid und Alkohol dargestellt, erweist sich als weißes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 150/51°. In ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure entsprechen beide den Methylestern. Desgleichen gelingt die Umwandlung des ψ-Esters in den normalen in gleicher Weise wie beim Methylester.

n-Ester: 0·128 *g* Substanz ergaben 0·084 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3Cl_3$
C_2H_5O	12·5	12·6

ψ-Ester: 0·159 *g* Substanz ergaben 0·1036 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3Cl_3$
C_2H_5O	12·5	12·6

Herrn Prof. Dr. Hans Meyer, dem ich auch die Anregung zu dieser kleinen Untersuchung danke, bin ich für sein freundliches Entgegenkommen verpflichtet.

Zur Theorie des Skinner-Case'schen elektrolytischen Thermoelementes $Sn(CrCl_3)Pt$ und über andere Elemente vom analogen Typus

von

R. Kremann und **F. Noss.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1912.)

Einleitung.

Vor einiger Zeit hatte Skinner[1] ein im Jahre 1886 von Case aufgefundenes, galvanisches Element von besonderen Eigenschaften näher beschrieben. Die positive Elektrode besteht aus Zinn oder Zinnamalgam, die negative aus Platin. Als Elektrolyt diente grüne Chromchloridlösung. In diesem Elemente soll bei höherer Temperatur Zinn gelöst, bei niedriger Temperatur dasselbe Metall wieder abgeschieden werden.

Während nach Case dieses Element bei 93° eine elektromotorische Kraft[2] von 0·25 Volt, bei 15° eine solche von praktisch = 0 besitzen soll, ist die EMK nach Skinner bei gewöhnlicher Temperatur 0·4 bis 0·5 Volt. Außerdem ersetzt Skinner das von Case verwendete metallische Zinn durch Zinnamalgam.

---

[1] Proc. of the Soc. of London, *13*, 477 (1895) und Jahrbuch der Elektrochemie, *2*, 56 (1896).

[2] Für »elektromotorische Kraft« soll im folgenden das bekannte Zeichen EMK gewählt werden.

Nach Skinner polarisierte sich ein solches Element in der Kälte so stark, daß ein merklicher Strom ihm nicht zu entnehmen ist. In der Wärme hingegen ist die Polarisation klein, und es findet eine dauernde Stromleistung statt, während die Reaktion

$$2\,CrCl_3 + Sn \rightarrow SnCl_2 + 2\,CrCl_2$$[1]

sich vollzieht.

Kühlt man das erschöpfte Element ab, so geht nun die Reaktion in umgekehrtem Sinne unter Wärmeentwicklung vor sich, indem sie folgendermaßen verläuft:

$$SnCl_2 + 2\,CrCl_2 \rightarrow 2\,CrCl_3 + Sn.$$

Nach den Angaben von Skinner wurde im Falle des Abkühlens die EMK von zirka 0·44 Volt beobachtet. Haber[2] weist mit Recht darauf hin, daß die von Skinner beobachtete Wirkungsweise nicht vollends verständlich erscheint, da nicht einzusehen ist, wie eine gleich große und gleich gerichtete elektromotorische Kraft mit zwei Zuständen verknüpft sein kann, welche einem im Sinne der angeführten Reaktionsgleichungen entgegengesetzten Reaktionsverlauf entsprechen.

Andrerseits erheischt dieses Element ein gewisses Interesse, indem es gestatten würde, Wärme unmittelbar in elektrische Energie zu verwandeln. Wir haben daher versucht, einmal die Theorie dieses Elementes zu untersuchen, zum zweiten andere, ähnlich wirkende Elemente aufzufinden, die man nach ihrer Wirkungsweise als elektrolytische Thermoelemente bezeichnen kann.

---

[1] Bezüglich der Formel $CrCl_3$ (und nicht Cr_2Cl_3) lehnen wir uns an Olie Zeitschr. f. anorg. Chem., *51*, 49 (1906) an.

[2] Techn. Elektrochemie, p. 177, Oldenburg's Verlag, München und Leipzig (1898).

I. Teil.

Das Element $Sn(CrCl_2)Pt$ oder Kohle.

1. Chemische Untersuchung des Gleichgewichtes: $2\,CrCl_3 + Sn \rightleftarrows SnCl_2 + 2\,CrCl_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

Nachdem die Wirkungsweise des oben beschriebenen Elementes jedenfalls darauf beruht, daß die freie Energie der Reduktionsreaktion

$$2\,CrCl_3 + Sn \rightarrow SnCl_2 + CrCl_2$$

äußerst stark mit der Temperatur zunimmt, d. h. bei niedriger Temperatur relativ wenig Sn praktisch als $SnCl_2$, mit steigender Temperatur jedoch immer mehr Sn praktisch als $SnCl_2$ in Lösung geht, haben wir zunächst versucht, die Gleichgewichtsverhältnisse obiger Reaktion bei verschiedenen Temperaturen festzulegen.

Zu diesem Zwecke wurden verschieden konzentrierte Lösungen von grünem Chromchlorid mit metallischem Zinn in Form feiner Drehspäne in geschlossenen Gefäßen bei verschiedenen Temperaturen geschüttelt, bis Sättigung eingetreten war.

Nun wurden rasch bei der bestimmten Temperatur entnommene, gewogene Mengen der abgesetzten Reaktionsflüssigkeit analysiert: Der Zinngehalt (praktisch als $SnCl_2$ in der Lösung vorhanden) wurde durch Fällung als Sulfid in saurer Lösung und nachherige Wägung als SnO_2 ermittelt, im Filtrat das Gesamtchrom durch Fällung als Hydroxyd bestimmt.

Aus dem Zinngehalt wurde der Gehalt des Reaktionsgemisches an $SnCl_2$ sowie die diesem äquivalente Menge von $2\,CrCl_2$ berechnet. Aus der Differenz des Gesamtchromchlorids und der als $CrCl_2$ vorhandenen Menge konnte das im Gleichgewichtszustande noch restlich vorhandene $CrCl_3$ ermittelt werden. Aus der so ermittelten Gesamtmenge der vorhandenen, gelösten Bestandteile und der abgewogenen Flüssigkeitsmenge konnte als Differenz die Menge Wasser berechnet werden. Auf diese Weise also lagen alle Daten zur Bestimmung der Gesamtzusammensetzung der jeweiligen Reaktionsflüssigkeit vor.

Nachstehende Tabellen geben die diesbezüglichen Versuchsresultate wieder:

Tabelle 1.

Versuchsnummer		1	2	3	4	5
eingewogen		1·4009	2·8101	2·5851	1·3598	3·1098
Cr_2O_3		0·2212	0·3264	0·2122	0·1163	0·1455
Cr		0·1549	0·2233	0·1452	0·0777	0·0995
SnO_2		0·1289	0·1241	0·0600	0·0316	0·0350
Sn		0·1016	0·1001	0·0472	0·0249	0·0275
Gesamtmenge $CrCl_3$		0·4718	0·6801	0·4422	0·2367	0·3031
Die $CrCl_2$ äquivalente Menge $CrCl_3$		0·2704	0·2664	0·1256	0·0662	0·0732
Im Gleichgewicht vorhandene Menge in Gramm	$SnCl_2$	0·1621	0·1597	0·0753	0·0397	0·0439
	$CrCl_2$	0·2098	0·2068	0·0975	0·0514	0·0568
	$CrCl_3$	0·2014	0·4371	0·3166	0·1705	0·2299
	H_2O	0·8276	2·0062	2·0454	1·0982	2·7792
In 100 Mol Wasser enthaltene Mol*	$[SnCl_2]$	1·86	0·757	0·346	0·343	0·150
	$[CrCl_2]$	3·72	1·514	0·692	0·686	0·300
	$[CrCl^3]$	2·75	2·45	1·76	1·77	0·941
$K = [CrCl_3]^2/[SnCl_2].[CrCl_2]^2$		0·29	3·49	18·5		65·5
$\frac{[SnCl_2]}{[CrCl_2]+[CrCl_3]}$**		0·286	0·190	0·142	0·142	0·121

* Die eckigen Klammern bei den Formeln sollen bedeuten, daß es sich um Mole in 100 Mol H_2O handelt.

** Der Nennerausdruck $[CrCl_2]+[CrCl_3]$ ist natürlich identisch mit der ursprünglich vorhandenen Menge $CrCl_3$ ausgedrückt in Molen in 100 Mol H_2O.

Tabelle 2.

Versuchstemperatur 62°			
Versuchsnummer		1	2
Eingewogen		3·8262	1·8272
Cr_2O^9		0·4108	0·1971
Cr		0·2811	0·1350
SnO_2		0·0871	0·0408
Sn		0·0686	0·0322
Gesamtmenge $CrCl_3$		0·8562	0·4112
Menge $CrCl_3$ äquivalent $CrCl_2$		0·1826	0·0857
Im Gleichgewicht vorhandene Mengen in Grammen	$SnCl_2$	0·1095	0·0514
	$CrCl_2$	0·1417	0·0665
	$CrCl_3$	0·6786	0·3255
	H_2O	2·9014	1·3838
In 100 Mol Wasser enthalten	ursprüngliches $[CrCl_3]$	3·36	3·39
	$[SnCl_2]$	0·361	0·363
$\frac{[SnCl_2]}{[CrCl_2]+[CrCl_3]}$		0·106	0·107

Tabelle 3.

Versuchstemperatur 42·5°							
Versuchsnummer		1	2	3	4	5	6
Eingewogen		2·7970	2·4723	4·0583	2·8166	3·0446	2·189
Cr_2O_3		0·4755	0·4195	0·452	0·314	0·1678	0·1197
Cr		0·3253	0·2805	0·3093	0·2163	0·1174	0·0819
SnO_2		—	0·0801	0·0521	—	0·0138	0·0097
Sn		—	0·0631	0·0410	—	0·011	0·0076
Gesamtmenge $CrCl_3$		0·9908	0·8543	0·9420	0·6588	0·3576	0·2494
Menge $CrCl_3$ äquivalent $CrCl_2$		0·1703	0·168	0·1091	0·0657	0·0292	0·0202
Im Gleichgewicht vorhandene Mengen	$SnCl_2$	Glasbruch	0·1007	0·0654	Glasbruch	0·0175	0·0121
	$CrCl_2$		0·1303	0·0847		0·0227	0·0157
	$CrCl_3$	0·8205	0·6863	0·8329	0·5931	0·3284	0·2292
	H_2O	1·7421	1·555	3·0753	2·1331	2·6760	1·9326
In 100 Mol Wasser enthalten	ursprünglich $[CrCl_2]$	6·47	6·22	3·48	3·52	1·52	1·47
	$[SnCl_2]$	—	0·616	0·20	—	0·062	0·060
$\frac{[SnCl_2]}{[CrCl_2]+[CrCl_3]}$		—	0·090	0·058	—	0·041	0·041

Tabelle 4.

Versuchstemperatur 21·2°							
Versuchsnummer		1	2	3	4	5	6
Eingewogen		2·8095	1·4700	3·6276	2·0368	2·9460	2·2115
Cr_2O_3		0·4163	0·2178	0·3911	0·2198	0·1802	0·1356
Cr		0·2850	0·1490	0·2615	0·1498	0·1233	0·0928
SnO_2		0·0563	0·0240	0·0315	0·0181	0·0099	0·0075
Sn		0·0444	0·0189	0·0246	0·0141	0·0078	0·0059
Gesamtmenge $CrCl_3$		0·868	0·4538	0·7965	0·4563	0·3755	0·2827
Menge $CrCl_3$ äquivalent $CrCl_2$		0·1181	0·0633	0·0654	0·0291	0·0208	0·0157
Im Gleichgewicht vorhandene Mengen	$SnCl_2$	0·0708	0·0380	0·0393	0·0225	0·0124	0·0094
	$CrCl_2$	0·0917	0·0491	0·0568	0·0291	0·0161	0·0121
	$CrCl_3$	0·7499	0·3905	0·7311	0·4188	0·3547	0·2670
	H_2O	1·8971	0·9924	2·8064	1·5664	2·5628	1·923
In 100 Mol Wasser enthalten Mol	ursprünglich $[CrCl_3]$	5·19	5·28	3·21	3·30	1·67	1·68
	$[SnCl_2]$	0·363	0·365	0·133	0·136	0·046	0·045
$\frac{[SnCl_2]}{[CrCl_3]+[CrCl_2]}$		0·07	0·07	0·041	0·041	0·028	0·027

Wie aus vorliegenden Daten vor allem zu ersehen ist, nimmt der Zinngehalt der Lösung mit steigender Temperatur im Intervall von 22 bis 42° weniger schnell, später, im Intervall von 42 bis 62 und 62 bis 80°, stärker zu.

Was den Einfluß der Konzentration anbelangt, so haben wir zunächst versucht, für bestimmte Temperatur das Massenwirkungsgesetz auf die Reaktion

$$2\,CrCl_3 + Sn \rightleftarrows SnCl_2 + 2\,CrCl_2$$

anzuwenden, für welches folgende Beziehung gelten müßte:

$$\frac{(CrCl_3)^2}{(SnCl_2)(CrCl_2)^2} = \text{konstant} = K$$

Wie aus den in der Tabelle 1 für 80° in der vorletzten Spalte mitgeteilten Daten zu sehen ist, nimmt jedoch für bestimmte Temperatur die Konstante mit steigender Verdünnung sehr stark, aber stetig zu.[1] Die Annahme, daß die Reaktionsgleichung nach

$$Cr_2Cl_6 + Sn \rightleftarrows SnCl_2 + 2\,CrCl_2$$

erfolgt, würde zur Konstanten

$$\frac{Cr_2Cl_6}{(SnCl_2)(CrCl_2)^2} = \text{konstant}$$

führen, welche Annahme eine noch stärkere Zunahme der Konstanten mit steigender Verdünnung bedingt. Wir möchten nun die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz damit erklären, daß ja in der Lösung nicht e i n e Molekülart $CrCl_3$ vorliegt, sondern ein Gleichgewicht zweier Molekülarten, das Gleichgewicht zwischen der grünen und violetten Form von $CrCl_3$, das von Olie (Zeitschrift für anorganische Chemie Nr. 51, 49; 1906) bei 25 und 84° des näheren untersucht wurde. Die Fig. 1 stellt die Abhängigkeit der Zusammensetzung der beiden Molekülarten von der Konzentration der Lösung bei 25 und 84° dar. Man ersieht aus dem Diagramm

---

[1] Ein Gleiches läßt sich aus den Versuchsdaten bei den übrigen Temperaturen ersehen.

1. daß mit steigender Verdünnung das Verhältnis der beiden Molekülarten zugunsten der violetten Form sich verschiebt,

2. daß mit steigender Temperatur cet. parib. bei gleichem Prozentgehalt der Lösung an Gesamtchromchlorid sich dasselbe zugunsten der grünen Modifikation verschiebt.

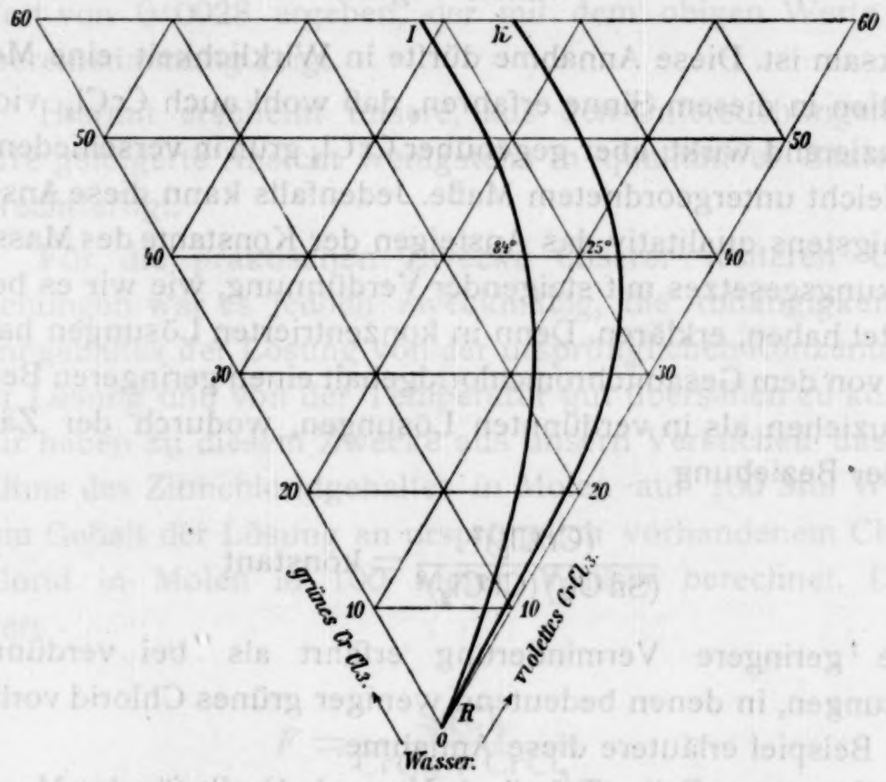


Fig. 1.

Die von uns untersuchten am stärksten (Tabelle 1, Versuch 1) und am wenigsten konzentrierten Lösungen (Tabelle 1, Versuch 5) entsprechen einem Prozentgehalt von 19·4, beziehungsweise 7·6% $CrCl_3$, wenn man die im Gleichgewicht vorhandenen Mengen $CrCl_3$ in Rechnung zieht.

Machen wir nun die Annahme, daß hauptsächlich das grüne Chromchlorid an der Reduktionsreaktion beteiligt ist.

Eine solche Annahme besitzt insofern Berechtigung, als mit steigender Temperatur, wo nach Olie mehr grünes $CrCl_3$ im Gleichgewicht vorliegt, die Reduktionswirkung eine stärkere ist. Dann dürfen wir für die Gleichgewichtskonstante als aktive Massen von $CrCl_3$ nicht die gesamte vorhandene Menge $CrCl_3$ einsetzen, sondern nur den jeweiligen Betrag an grünem $CrCl_3$.

Dies trifft natürlich nur dann zu, wenn wir annehmen, daß das violette $CrCl_3$ von vornherein nicht an der Reduktionsreaktion teilnimmt, sondern nur durch Nachbildung von grünem Chlorid infolge Verschiebung des Gleichgewichtes

$$\underset{\text{violett}}{CrCl_3} \rightleftarrows \underset{\text{grün}}{CrCl_3}$$

wirksam ist. Diese Annahme dürfte in Wirklichkeit eine Modifikation in diesem Sinne erfahren, daß wohl auch $CrCl_3$ violett reduzierend wirkt, aber gegenüber $CrCl_3$ grün in verschiedenem, vielleicht untergeordnetem Maße. Jedenfalls kann diese Ansicht wenigstens qualitativ das Ansteigen der Konstante des Massenwirkungsgesetzes mit steigender Verdünnung, wie wir es beobachtet haben, erklären. Denn in konzentrierten Lösungen haben wir von dem Gesamtchromchloridgehalt einen geringeren Betrag abzuziehen als in verdünnten Lösungen, wodurch der Zähler in der Beziehung

$$\frac{(CrCl_3)^2}{(SnCl_2)\,(CrCl_2)^2} = \text{konstant}$$

eine geringere Verminderung erfährt als bei verdünnten Lösungen, in denen bedeutend weniger grünes Chlorid vorliegt. Ein Beispiel erläutere diese Annahme.

Im ersten Falle (Tabelle 1, Versuch 1) gilt für das Massenwirkungsgesetz beim Einsetzen der im Gleichgewicht vorhandenen gesamten Menge $[CrCl_3]$

$$\frac{(2\cdot75)^2}{(1\cdot86)\;(3\cdot72)^2} = K = 0\cdot29$$

Nehmen wir als aktive Masse etwa 10% des Gesamtchlorids an, so bekommt K den Wert $0\cdot0029$.

Im zweiten Fall bei den verdünntesten Lösungen (Tabelle 1, Versuch 5), wo der Prozentgehalt an Gesamtchlorid nur $7\cdot6\%$ beträgt, würde beim Einsetzen der im Gleichgewicht vorhandenen gesamten Menge $[CrCl_3]$ gelten:

$$\frac{(0\cdot941)^2}{(0\cdot15)\;(0\cdot3)^2} = K = 65\cdot5.$$

Setzen wir nun im Hinblick auf den Umstand, daß mit steigender Verdünnung die Menge grünen Chromchlorids abnimmt, statt der Gesamtmenge [$CrCl_3$] wie sie im Gleichgewicht vorhanden ist, z. B. nur 0·65% ein (wie wir im Falle der konzentrierten Lösung nur 10% eingesetzt hatten), also statt 0·941 nur 0·00612, würde sich für die Konstante dann ein Wert von 0·0028 ergeben, der mit dem obigen Werte gute Übereinstimmung zeigt.

Hiermit erscheint unsere, aus den Untersuchungen von Olie gefolgerte Ansicht wenigstens in qualitativer Beziehung gerechtfertigt.

Für die praktischen Zwecke unserer weiteren Untersuchungen war es jedoch zweckmäßig, die Abhängigkeit des Zinngehaltes der Lösung von der ursprünglichen Konzentration der Lösung und von der Temperatur gut übersehen zu können. Wir haben zu diesem Zwecke aus unsern Versuchen das Verhältnis des Zinnchloridgehaltes in Molen auf 100 Mol Wasser zum Gehalt der Lösung an ursprünglich vorhandenem Chromchlorid in Molen in 100 Molen Wasser berechnet. Dieser Wert

$$F = \frac{SnCl_2}{CrCl_2 + CrCl_3},$$

den wir der Kürze halber hier wie im folgenden schlechtweg als Reduktionsfaktor bezeichnen wollen, ist in der letzten Zeile obiger Tabellen 1 bis 4 eingetragen und seine Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung an ursprünglich vorhandenem [$CrCl_3$] in beistehender Fig. 2 graphisch für die einzelnen untersuchten Temperaturen aufgetragen.

Tragen wir nun den Wert von F für bestimmte Werte des ursprünglichen $CrCl_3$-Gehaltes der Lösung, z. B. für 1·5, 3·3, 5·0 und 6·0 Mol $CrCl_3$ in 100 Molen Wasser, wie er sich zum Teil aus unsern Versuchen direkt ergibt, zum Teil aus den Kurven der Fig. 2 interpolatorisch ermitteln läßt, in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so läßt sich der Zinngehalt der Chromchloridlösung im Gleichgewicht mit metallischem Zinn

für jede beliebige Temperatur und Konzentration der Lösung leicht ablesen.

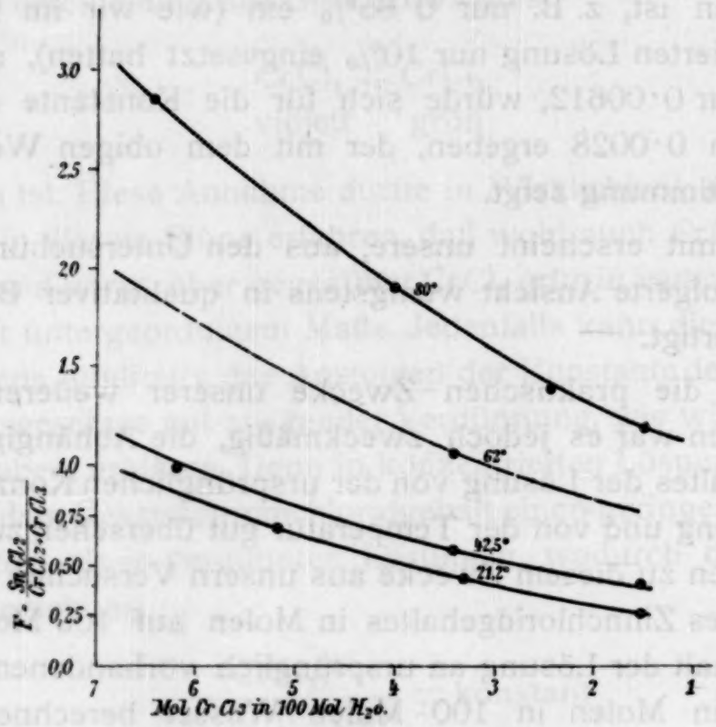


Fig. 2.

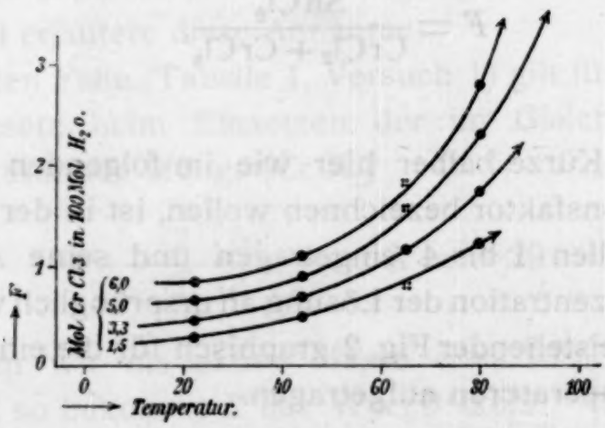


Fig. 3.

Man sieht aus den Kurven (Fig. 3), daß die Löslichkeit des Zinns in $CrCl_3$ Lösung mit steigender Temperatur anfangs wenig, dann immer rascher, einer hyperbolischen Kurve folgend ansteigt. Dieses Verhalten ist am ausgeprägtesten bei den konzentrierten Lösungen, weniger stark bei den verdünnten.

Nachdem so der Vorgang der Lösungsfähigkeit des Zinns in $CrCl_3$-Lösung nach dem Schema:

$$2\,CrCl_3 + Sn \rightleftarrows SnCl_2 + 2\,CrCl_2$$

in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration der Lösung innerhalb weiterer Grenzen festgelegt war, konnten wir daran schreiten, diesen Vorgang bezüglich seiner elektromotorischen Wirksamkeit zu untersuchen.

2. Elektromotorische Untersuchung der Kette Sn /$CrCl_3$/ Pt (beziehungsweise Kohle).

Zur Untersuchung des von Case beschriebenen Elementes haben wir eine Chromchloridlösung, die 5 Mol $CrCl_3$ auf 100 Mol Wasser enthielt, in weite Probiergläser gebracht und nachdem die Lösung in verschiedenen Thermostaten die bestimmte Temperatur erlangt hatte, in den Elektrolyten ein Elektrodenpaar, bestehend aus einem Zinnstab einerseits und einem Platinblech andrerseits, eingesenkt. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß eine wesentliche Änderung der elektromotorischen Kraft durch Ersatz des Platins durch Kohle und des Zinnstabes durch ein beliebiges Zinnamalgam nicht bewirkt wurde, haben wir fallweise, wie an gegebener Stelle bemerkt werden wird, die Versuchsanordnung durch Ersatz von Platin durch Kohle, beziehungsweise Zinn durch Zinnamalgam abgeändert.

Die Messung der EMK der Ketten erfolgte nach der bekannten Poggendorf'schen Kompensationsmethode, indem als Nullinstrument ein Ostwald-Lippmann'sches Kapillarelektrometer in Verwendung kam. Die nachstehenden Tabellen geben die Versuchsresultate an, die bei der Messung der EMK. der oben beschriebenen Kette bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden. Bemerkt soll werden, daß in den Ketten Pt, beziehungsweise Kohle stets positiv, Zinn stets negativ war.

Wir sehen aus den Versuchen, Tabelle 5, daß die EMK der Kette keine wesentliche Änderung erfährt, wenn man Kohle

Tabelle 5.

Temperatur	21°	30°	47°	96°
EMK Pt/$CrCl_3$/Sn 1. Messung	—	1·02	1·02	1·03
2. Messung	—	1·02	1·02	1·03
EMK Kohle/$CrCl_3$*/Sn	1·008	—	—	1·022

statt Platin als positive Elektrode verwendet. Desgleichen sieht man, daß EMK nur unwesentlich mit der Temperatur variiert.

Sodann haben wir die reine Chromchloridlösung durch eine solche ersetzt, die bei Zimmertemperatur, d. i. 21° C. mit Sn gesättigt war. Aus der früher angebenen Fig. 3, p. 18 ergibt sich für eine 5 Mol $CrCl_3$ auf 100 Mol Wasser enthaltende Lösung der Reduktionsfaktor

$$F = \frac{x}{5 \cdot 0} = 0 \cdot 065$$

der Stannochloridgehalt zu 0·325 der doppeltäquivalente $CrCl_2$-Gehalt zu 0·65. Verwendet man eine solche Lösung als Elektrolyt in oben beschriebener Kette, erhält man die folgenden Resultate:

Tabelle 6.

Temperatur	27°	44·2°	63°	94°
Kohle/$CrCl_3$**/Sn	0·441	0·433	0·439	0·439
Pt/$CrCl_3$**/Sn	0·434	0·434	0·420	0·424

* 5 Mol $CrCl_3$ in 100 Mol H_2O.

** 5 Mol $CrCl_3$ in 100 Mol Wasser mit Sn bei Zimmertemperatur gesättigt.

Die $CrCl_3$-Lösung war, wie schon gesagt, bei 21° mit Sn gesättigt. Infolge der durch die Sättigung erfolgten teilweisen Reduktion der $CrCl_3$-Lösung, erscheint die EMK dieser Ketten gegenüber der mit reiner $CrCl_3$-Lösung beschickten Ketten stark herabgesetzt. Wir haben zur weiteren Verfolgung dieser Erscheinung die Reduktionsreaktion weitergehen lassen, indem wir die verwendete $CrCl_3$-Lösung bei der jeweiligen Versuchstemperatur nach Tunlichkeit mit Zinn sättigten und nun die EMK dieser Ketten gemessen haben.

Der Stannochlorid-, beziehungsweise der $CrCl_2$-Gehalt solcher Lösungen läßt sich aus den analytischen Daten des ersten Abschnittes ohneweiters leicht, wie oben gezeigt, ermitteln und ist in folgender Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7.

$CrCl_3$-Lösung, 5 Mol auf 100 Mol H_2O, bei jeweiliger Temperatur mit Sn gesättigt					
Temperatur		27°	47°	63·3°	94°
Gehalt der Lösung an $CrCl_2$ in Mol auf 100 Mol Wasser		0·75	0·9	1·4	3·5
Pt/Ges. $CrCl_3$/Sn	1. Messung	0·0275	0·025	0·025	0·0275
	2. Messung	0·028	0·025	0·025	0·028

Wie man sieht, ist nun die EMK eine nur sehr geringe, 3% des Anfangwertes bei Verwendung reiner $CrCl_3$-Lösung und vom Nullwert wenig verschieden.

Aus den bisherigen Versuchen geht hervor, daß die EMK der untersuchten Kette stetig mit der Steigerung der $SnCl_2$- und damit der $CrCl_2$-Konzentration abnimmt.

Es war nun von Interesse zu erfahren, an welcher Elektrode sich die, die EMK der Gesamtkette bestimmenden Veränderungen abspielen. Wir haben deshalb die Potentialsprünge

der einzelnen Elektroden $Sn|CrCl_3$ einerseits, $Pt|CrCl_3$, beziehungsweise Kohle$|CrCl_3$ andrerseits gegen eine Normalkalomel-Elektrode $Hg|HgCl$ in 1 norm. KCl-Lösung, für die wir den Potentialsprung von $-0{\cdot}56$ V. annehmen[1], gemessen. Für die Normalelektrode bedienen wir uns im folgenden der Bezeichnung NE.

Es wurden hierbei die in den Tabellen 8 bis 10 niedergelegten Versuchsresultate erhalten. Die Stromrichtung ist durch Plus-, beziehungsweise Minuszeichen an den einzelnen Elektroden gekennzeichnet.

Tabelle 8.

Reine $CrCl_3$-Lösung.

Temperatur	$^+$Kohle$/CrCl_3|NE^-$	Potential Kohle$|CrCl_3$	$^+$N.E.$|CrCl_3|Sn^-$	Potential $Sn	CrCl_3$	Aus 2 und 4 berechnete EMK	Direkt beobachtet: Nach Tabelle 5
21°	0·498	— 1·058	0·511	— 0·049	1·009	1·008
47°	0·518	— 1·078	—	—	—	—
96°	0·517	— 1·077	0·508	— 0·052	1·025	1·022
Nr.	1	2	3	4		

[1] Die Umrechnung auf die Wasserstoffelektrode bezogen, ist dann einfach vorzunehmen.

Tabelle 9.

Elektrolyt bei Zimmertemperatur 21° mit Sn gesättigt 0·65 Mol $CrCl_2$ in 100 Mol Wasser.

Temperatur	$+NE\|CrCl_3\|Pt^-$	Potential $Pt\|CrCl_3$	$+NE\|CrCl_3\|$ Kohle$^-$	Potential Kohle$\|CrCl_3$	$+NE\|CrCl_3\|Sn^-$	Potential $Sn\|CrCl_3$	Kette $-Sn\|CrCl_3\|Pt^+$ aus 2 und 6	Kette nach Tabelle 6, 2. Zeile	Kette $-Sn\|CrCl_3\|$ Kohle $+$ aus 4 und 6	Kette nach Tabelle 6, 1. Zeile
27°	0·100	– 0·46	0·085	–0·475	0·515	–0·045	0·415	0·434	0·430	0·441
63°	0·102	–0·458	0·095 0·091	–0·467	0·507	–0·053	0·405	0·420	0·414	0·439
94°	—	—	0·093 0·085	–0·471	0·507	–0·053	—	—	0·418	0·439
Nr.	1	2	3	4	5	6				

Tabelle 10.

Elektrolyt bei der jeweiligen Temperatur mit Sn gesättigt.

Temperatur	$+NE\|CrCl_3\|Pt^-$	Potential $Pt\|CrCl_3$	$+NE\|CrCl_3\|Sn^-$	Potential $Sn\|CrCl_3$	Kette theoretisch aus 2 und 4	Kette beobachtet nach Tabelle 7
27°	0·481	– 0·079	0·510	– 0·050	0·029	0·028
48°	0·485	– 0·075	0·510	– 0·050	0·025	0·025
43°	0·483	– 0·077	0·510	– 0·050	0·025	0·025
94°	0·483	– 0·077	0·506	– 0·054	0·028	0·028
Nr.	1	2	3	4		

Man sieht aus diesen Daten der Tabellen 8, 9 und 10 ganz deutlich, daß die Änderung der Zusammensetzung stark den Potentialsprung $Pt/CrCl_3$, beziehungsweise $Kohle/CrCl_3$ ändert, während der Potential $Sn/CrCl_3$ praktisch umgeändert bleibt. Bemerkt soll noch werden, daß die Werte der EMK, wie sich aus den Einzelpotentialsprüngen berechnen läßt, ziemlich gut mit den direkt gemessenen übereinstimmen. Die kleinen Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß Zinn sehr schnell durch Lokalaktion in Lösung geht und damit die Konzentration des $CrCl_2$ in der Lösung ansteigt.

Kleinen Änderungen der $CrCl_2$-Konzentration entsprechen aber relativ große Änderungen der Potentialsprünge $Kohle/CrCl_3$, beziehungsweise $Pt/CrCl_3$.

3. Zinnamalgam statt metallischem Zinn.

Nachdem, wie bereits eingangs erwähnt, Skinner im Case'schen Element den Zinnstab durch Zinnamalgam ersetzt hatte, war es von Interesse zu prüfen, ob diese Änderung von irgendeinem Einfluß auf die verschiedenen Resultate der genannten beiden Autoren gewesen sein kann.

Von vornherein ist dies aus theoretischen Überlegungen nicht wahrscheinlich, denn aus den Untersuchungen von van Heteren[1] geht hervor, daß längs der Schmelzkurve von Zinn bis zu einer Temperatur von — 34·5° reines Zinn als Bodenkörper vorliegt. Erst unter dieser Temperatur tritt als feste Phase eine Verbindung oder ein Mischkrystall auf.

In der Tat konnten auch wir zeigen, daß bei der Verwendung von weder 44% noch 0·2% Amalgam keine größeren Unterschiede im Potentialsprung Sn-Amalgam/$CrCl_3$-Lösung[2] gegenüber der Anwendung von reinem Zinn zu beobachten sind.

Es tritt also durch Verwendung von Zinnamalgam statt Zinn in dem untersuchten Elemente keine prinzipielle Änderung ein.

---

[1] Zeitschr. für anorg. Chem. *42*, 129 und »Dissertation über das binäre System HgSn«, Amsterdam 1902.

[2] Bei Zimmertemperatur mit Sn gesättigt.

Tabelle 11.

Temperatur	44% Sn-Amalg.	Sn-Amalgam | $CrCl_3$	0·2%iges Sn-Amalgam	
	+NE.|$CrCl_3$| Sn-Amalgam		+NE.|$CrCl_3$| Sn-Amalgam	Sn-Amalg.|$CrCl_3$
27·3°	0·513	— 0·047	0·517	— 0·041
63·5°	0·511	— 0·049	0·515	— 0·045
94·0°	0·509	— 0·051	0·509	— 0·051

4. Einfluß der Verdünnung der Chromchloridlösung auf die EMK der Kette.

Schließlich haben wir auch den Einfluß der Verdünnung der $CrCl_3$-Lösung der untersuchten Kette studiert. Die folgenden Tabellen geben die diesbezüglichen Versuchsdaten wieder.

Tabelle 12.

Temperatur	Kette +Kohle| $CrCl_3$|NE⁻	Kette +NE| $CrCl_3$|Sn⁻	Potentialsprung		Kette	
			Kohle|$CrCl_3$	Sn|$CrCl_3$	berechnet	direkt gemessen
$CrCl_3$-Lösung (4 Mol in 100 Mol Wasser)						
16·5°	0·470	0·510	— 1·030	— 0·050	0·980	0·973
48·0°						0·993
96·0°	0·532	0·505	— 1·092	— 0·055	1·037	1·024

Temperatur	Kette +Kohle| $CrCl_3$|NF⁻	Kette +NE.| $CrCl_3$|Sn⁻	Potentialsprung		Kette	
			Kohle|$CrCl_3$	Sn|$CrCl_3$	berechnet	direkt gemessen
$CrCl_2$-Lösung (2, 8 Mol in 100 Mol Wasser)						
16·15°	0·381	0·511	— 0·941	— 0·049	0·892	0·904
48·00°	0·454 0·467	—	— 1·016 — 1·027	—	0·973*	0·977
96·00°	0·522	0·512	— 1·082	— 0·048	1·034	1·018
$CrCl_3$-Lösung (1·5 Mol in 100 Mol Wasser)						
20°	0·350	0·514	— 0·910	— 0·046	0·864	0·856
95°	0·473	0·511	— 1·033	— 0·049	0·984	0·995
$CrCl_3$-Lösung (0·5 Mol in 100 Mol Wasser)						
20°	0·329	0·510 0·507	— 0·889	— 0·050 — 0·053	0·839	0·846
96°	0·395	0·511	— 0·955	— 0·049	0·906	0·904

Betrachtet man die vorliegenden Versuche, so sieht man deutlich, daß die EMK der Ketten mit steigender Verdünnung

* Zur Berechnung wurde ein Mittelwert angenommen.

des Elektrolyten deutlich abnimmt. Diese Abnahme der Gesamt-EMK der Kette ist gleichfalls hauptsächlich bedingt durch die Vorgänge an der positiven Elektrode.

Ferner sieht man deutlich, daß mit steigender Verdünnung das Ansteigen der EMK mit der Temperatur unverkennbar immer deutlicher hervortritt.

Auf Grund der bisher gewonnenen Ergebnisse läßt sich nun die Theorie des Skinner-Case-Elementes leicht klarlegen.

5. Theorie des Skinner-Case-Elementes.

Aus den bisherigen Versuchen geht vor allem als wesentlichstes Moment zweierlei hervor:

1. Aus der praktischen Gleichheit der EMK bei Verwendung von Kohle- und Platin-Elektroden, d. h. der praktischen Gleichheit der Einzelpotentiale Kohle/$CrCl_3$ und Platin/$CrCl_3$ ist zu sehen, daß es sich hier bei der positiven Elektrode um eine unangreifbare Elektrode handelt.

2. Aus der Messung der Einzelpotentiale jedoch sieht man, daß die Verminderung der EMK vorliegender Kette praktisch nur durch die Vorgänge an der unangreifbaren Kohle-, beziehungsweise Platin-Elektrode bedingt sein kann. Es handelt sich hier also um nichts anderes als um einen Oxydations-Reduktionsvorgang der gleichen Art wie etwa beim Bunsen-Element Zn/Chromsäure/Kohle, bei dem an der negativen Zink-Elektrode positive Zink-Ionen entstehen und an der positive Kohle hochwertige positive Chrom-Ionen in niederwertigere verwandelt werden, wobei positive Elektrizität an die Elektroden abgegeben wird.

Im Skinner-Case-Element gehen eben die zweiwertigen $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen an der negativen Sn-Elektrode in Lösung, während die dreiwertigen Chrom-Ionen an der positiven Kohle- oder Platin-Elektrode in zweiwertige Chrom-Ionen verwandelt werden.

Die eingangs erwähnte Eigenart des Skinner-Case'schen Elementes ist darauf zurückzuführen, daß das Oxydations-Reduktionsgleichgewicht stark temperaturvariabel ist, während

ein gleiches, in den übrigen Reduktions-Oxydationselementen, für die wir als ein Beispiel das Bunsen-Element herangezogen haben, nur in untergeordnetem Maße der Fall ist.

Vergleicht man die von uns erhaltenen Resultate mit denen von Skinner und Case, so kommt man unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der Ersatz von Zinn durch Zinnamalgam, wie oben erwähnt, eine prinzipielle Änderung nicht bedeutet (siehe Tabelle 11), zu dem Schlusse, daß Skinner bei seinen Versuchen jedenfalls eine bei Zimmertemperatur mit Sn gesättigte $CrCl_3$-Lösung als Elektrolyt verwendet hatte. Er beobachtet bei verschiedenen Temperaturen eine EMK von 0·4 bis 0·5 Volt, ein Wert, der nach Tabelle 6, p. 20 mit den von uns beobachteten Werten der EMK bei Sättigung von $CrCl_3$ mit Sn bei Zimmertemperatur übereinstimmt. Wenn Case die EMK bei 15·5° Null findet, bei 93° zirka 0·25 Volt, so kann man nicht, wie Skinner, direkt sagen, daß die Werte falsch seien, sondern nur, daß Case bei 15·5° bereits vollständige Sättigung an Zinn erreicht hatte, bei 93° jedoch mehr Zinn in Lösung war, als dem Gleichgewichte bei Zimmertemperatur entspricht.

Die Wirkungsweise eines solchen Skinner-Case'schen Elementes läßt sich also folgendermaßen zusammenfassen:

Läßt man ein mit reiner $CrCl_3$-Lösung (5 Mol in 100 Mol Wasser) beschicktes $Sn/CrCl_3/Pt$- oder Kohle-Element bei Zimmertemperatur arbeiten, so geht Sn so lange in Lösung und reichert sich die Lösung mit zweiwertigen $Cr^{\cdot\cdot}$ Ionen so lange an, bis der Sättigungswert der Lösung an Zinn bei Zimmertemperatur erreicht ist. Hierbei sinkt die EMK stetig (und zwar anfangs sehr rasch, wie wir im späteren sehen werden) und strebt dem Nullpunkt zu.

Bringt man nun das bei Zimmertemperatur erschöpfte Element auf eine höhere Temperatur, so wird, da derselben eine größere Löslichkeit des Zinns und Reduktionsfähigkeit von dreiwertigen Cr-Ionen in zweiwertige entspricht, eine weitere Arbeitsfähigkeit des Elementes und ein Hinaufschnellen der EMK (siehe Tabelle 9) bewirkt. Hat das Element bei dieser höheren Temperatur sich vollends erschöpft, d. h. ist

der ihr entsprechende Sättigungswert an Zinn und damit die dem Gleichgewicht dieser Temperatur entsprechende Konzentration an zweiwertigen $Cr^{\cdot\cdot}$-Ionen erreicht worden, hat also die EMK auch bei dieser Temperatur den Nullwert erreicht, und kühlt man ein solches Element ab, dann bleibt die EMK während der ganzen Abkühlung praktisch gleich Null, indem die Lösung während der Abkühlung stets den Sättigungszustand an Sn, also Gleichgewichtszustände durchläuft.

Wenn Skinner beim Abkühlen des Elementes gleichfalls die EMK von 0·44 Volt beobachtet, so ist dies dahin zu erklären, daß bei vorhergegangenem Erhitzen auf 97° das Gleichgewicht in der Lösung noch nicht erreicht war, das der betreffenden Temperatur von 97° entspricht, sondern nur ebensoviel Sn gelöst war, als dem Gleichgewicht bei einer Temperatur von 20° entspricht.

Noch eine zweite Ursache käme hier in Frage, bezüglich deren experimenteller Belege wir jedoch hier nur kurz auf die weiter unten (p. 38/39) mitgeteilten Versuche verweisen, um den Gedankengang nicht zu stören. Läßt man nämlich das Element bei Luftzutritt längere Zeit arbeiten, beobachtet man eine Abscheidung von, merkwürdigerweise in Säuren unlöslichem Cr_2O_3, das seine Entstehung zweifelsohne als ein Nebenprodukt der Oxydation von $CrCl_2$ zu $CrCl_3$ durch Luftsauerstoff verdankt. Mit der Oxydation von $CrCl_2$ durch Luftsauerstoff, dem Verschwinden von $CrCl_3$ in der Lösung, ist ein Wiederanzeigen des Potentialsprunges $Pt/CrCl_3$, beziehungsweise $Kohle/CrCl_3$ nach der elektropositiven Seite und damit ein Ansteigen der EMK der Gesamtkette verbunden.

Denn umgekehrt geht ja die Abnahme der EMK während der Arbeit des Elementes Hand in Hand mit der Zunahme der Konzentration der zweiwertigen Chrom-Ionen. Es könnte also auch dieser sekundäre Vorgang möglicherweise Ursache gewesen sein für die von Skinner beim Abkühlen wie beim Erhitzen beobachtete gleichgerichtete EMK von 0·44 Volt, die theoretisch sonst ziemlich unerklärlich wäre.

Abgesehen von dieser sekundären Störung tritt eine neue Arbeitsfähigkeit des auf Zimmertemperatur abgekühlten Elementes erst dann ein, wenn man das Element, dessen Elek-

trolyt einer mit Sn bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung entspricht, wieder auf höhere Temperatur bringt.

Bemerkt soll noch werden, daß natürlich nur ein kleiner Teil der Arbeitsfähigkeit der obigen Reaktion zu elektrischer Arbeitsleistung verwendet werden kann, indem dieses Element, wie leicht verständlich ist, der »Lokalaktion« unterliegt, d. h. der im Element elektrisch verwertbare Oxydations-Reduktionsprozeß geht rein chemisch an der negativen Zinn-Elektrode von statten, eine Erscheinung, die die meisten Oxydations-Reduktionselemente in größerem oder geringerem Maße zeigen und von der ja bekanntlich auch das obenerwähnte Bunsen-Element nicht frei ist. Daß beim Arbeiten bei höherer Temperatur diese Lokalaktion infolge der größeren Diffusionsgeschwindigkeit mehr zunimmt, ist leicht verständlich. Schließlich haben wir noch zur Illustration der oben dargelegten Theorie des Skinner-Case'schen Elementes Versuche angestellt, die die Fähigkeit der Stromlieferung dieser Elemente dokumentieren sollen.

6. Versuche über die Stromlieferung im Skinner-Case-Element.

Das zur Stromlieferung dienende Element enthielt 100 cm^3 von einer Lösung von $CrCl_3$, die 5 Mol $CrCl_3$ in 100 Mol Wasser enthielt; als negative Elektrode einen Zinnstab, als positive einen Bogenlampen-Kohlenstab. Das Element befand sich in einem Thermostaten, der auf der jeweiligen Versuchstemperatur gehalten wurde.

Während der gesamten Versuchsdauer war das Element durch den Einschalter mit dem Kupfergalvanometer kurz geschlossen. Nur im Moment der Messung der EMK zu bestimmten Zeiten wurde behufs Vornahme der Messung das Kupfergalvanometer auf einige Sekunden ausgeschaltet. Die nachstehenden Tabellen geben die Versuche über die zeitliche Abnahme der EMK eines Elementes der obenbeschriebenen Art wieder sowie am Schlusse die Stromlieferung innerhalb bestimmter Zeiten, wie sie sich durch die Gewichtszunahme der Kupferkathode des Kupfervoltameters ergibt.

Innerhalb der ersten 24 Stunden wurde eine Zunahme des Kupfervoltameters um 0·0454 *g* beobachtet, was innerhalb dieser Zeit einer Stromlieferung von 0·0382 Ampèrestunden[1] entspricht. In der übrigen Zeit des Versuches war eine Stromlieferung mittels des Kupfervoltameters nicht zu beobachten.

Tabelle 13.

1. Versuch: Reine $CrCl_3$-Lösung (5 Mol in 100 Mol Wasser) bei 18°.

Zeit	EMK	
— Stunden 0 Min.	0·99 Volt	
— » 6 »	0·28 »	
— » 19 »	0·23 »	
1 » 10 »	0·20 »	
4 » 05 »	0·20 »	
21 » 30 »	0·22 »	
28 » — »	0·23 »	
45 » 12 »	0·168 »	
47 » 02 »	0·085 »	
51 » — »	0·033 »	
76 » — »	0·11 »	Abscheiden von grünem Schlamm im Element[2]
81 » — »	0·27 »	

[1] 1 Ampèrestunde scheidet 1·186 *g* Cu ab.

[2] Diese Erscheinung wird weiter unten behandelt werden.

Die EMK sinkt, wie man aus beistehender graphischer Darstellung (Fig. 4) ersieht, praktisch rapid nach Stromschluß ab (AB), erreicht bald einen Wert von zirka 0·2 Volt, der längere Zeit (BD) praktisch konstant bleibt, um nach einiger Zeit rasch dem Nullwert sich zu nähern (DE). In einem noch späteren Zeitintervall tritt wieder ein Ansteigen der EMK ein, das jedoch sekundären Einflüssen zuzuschreiben ist, indem durch Oxydation durch Luftsauerstoff das gebildete $CrCl_2$ in $CrCl_3$ zurückverwandelt werden dürfte. Dieser Oxydationsvorgang ist mit einer Abscheidung von grünem Chromoxyd verbunden und kommen wir auf diesen Umstand später noch zu sprechen.

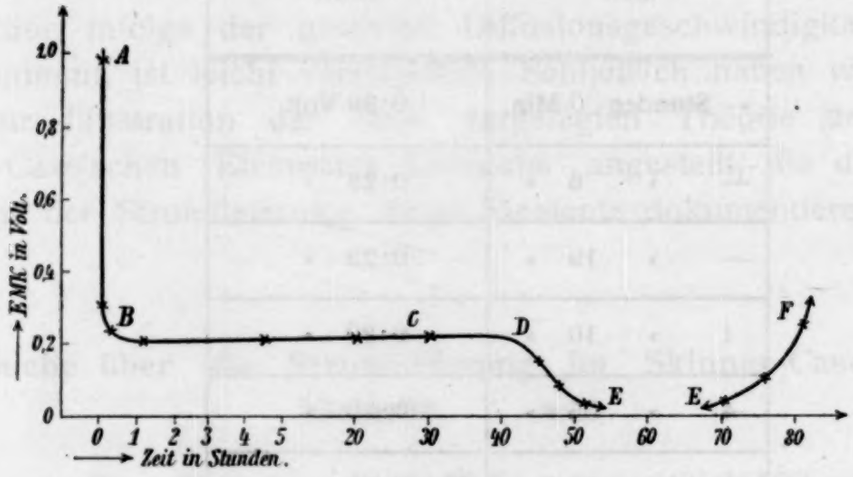


Fig. 4.

2. Versuch: Reine $CrCl_3$-Lösung (5 Mol in 100 Mol Wasser) bei 96°.

Bei diesem Versuch war innerhalb der ersten 48 Stunden eine Kathodenzunahme des Kupfervoltameters von 0·1396 *g* Cu zu beobachten, was innerhalb dieser Zeit einer Stromlieferung von 0·1180 Ampèrestunden entspricht.

Beim Arbeiten des Elementes in weiteren 72 Stunden wurde eine Zunahme von 0·0566 *g* Cu beobachtet, was 0·0478 Ampèrestunden entspricht. Da diese letztere Zunahme in das Zeitintervall fällt, in welchem das Potential infolge der Oxydation durch Luftsauerstoff wieder ansteigt, ist sie für den primären Vorgang ohne Bedeutung.

Das Bild der Kettenspannungskurve (Tabelle 14, Fig. 5) ist ein ganz analoges, wie bei 18° (Fig. 4). Anfänglich nimmt

die EMK bei Stromschluß rapid ab (AB), bleibt nach der Erreichung des Wertes, hier von 0·43 Volt, längere Zeit konstant, um späterhin langsam zu fallen. Der Minimumwert liegt hier bei der höheren Temperatur weiter vom Nullwerte ab, als es bei 18° der Fall war, indem der sekundäre Vorgang der Reoxydation der zweiwertigen Chrom-Ionen, der das Wiederansteigen der EMK (EF) bedingt, bei der höheren Temperatur früher eintritt.

Tabelle 14.

Zeit	EMK
— Stunden 0 Min.	1·03* Volt
— » 4 »	0·423 »
— » 14 »	0·503 »
— » 21 »	0·464 »
1 » 04 »	0·431 »
3 » 29 »	0·431 »
5 » 06 »	0·437 »
22 » — »	0·161 »
30 » — »	0·138 »
48 » — »	0·105 »
52 » — »	0·161 »
54 » — »	0·217 »

* Die Elektroden wurden erst nach dem Temperaturausgleich eingebracht.

Betrachtet man die gelieferten Strommengen, so sieht man, daß einmal das Element auch bei der Zimmertemperatur (18°) zur Stromleistung fähig ist, zum zweiten, daß die Stromleistung bei der höheren Temperatur, d. i. bei 96°, etwa dreimal so groß ist. Dies steht in qualitativer Übereinstimmung mit der analytisch festgelegten Tatsache (siehe Tabelle 1 bis 4 und Fig. 3), daß der Reduktionsfaktor im Intervall von 21 bis 96° etwa um das Fünffache ansteigt. Der Mangel in der quantitativen Übereinstimmung erklärt sich, wie bereits oben erwähnt, aus dem Umstande, daß mit steigender Temperatur die Lokalaktion immer mehr und mehr in den Vordergrund tritt.

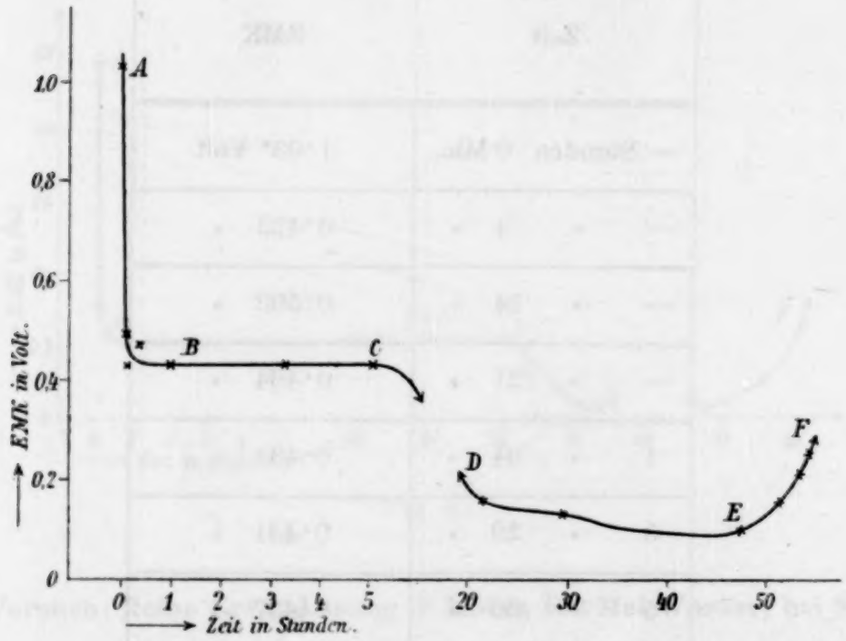


Fig. 5.

Weiterhin haben wir Versuche angestellt, dahingehend, ein Element stufenweise bei verschiedenen Temperaturen zu erschöpfen, und dann dasselbe durch Einbringen in höhere Temperaturen wieder arbeitsfähig zu machen.

Dieses, praktisch bei 21° erschöpfte Element, Versuch *A*, Tabelle 15, wurde nun in einen Thermostaten von 58·5° gebracht. Dabei wurden bis zum Temperaturausgleich, um Lokalaktion zu vermeiden, die Elektroden herausgenommen und erst nach erreichtem Temperaturausgleich wieder eingesenkt. Beim Einsenken der Elektroden wurde, wie aus um-

Tabelle 15.

Versuch A: Arbeitsleistung eines Elementes obenbeschriebener Art im Thermostaten bei 21°.

Zeit	EMK	Abgeschiedene Cu-Menge	Ampèrestunden
— Stunden 0 Min.	1·03		
— » 3 »	0·491	0·0174	0·01466
17 » 12 »	0·087	0·0006	0·00050
23 » 21 »	0·054	0·0000	—
41 » — »	0·087		

stehender Tabelle 16, Versuch *B*, ersichtlich ist, eine EMK von 0·48 Volt beobachtet, ein Wert, der mit dem für eine bei Zimmertemperatur an Zinn gesättigter Lösung (Tabelle 6, p. 20) recht gut übereinstimmt, man wenn bedenkt, daß im vorliegenden Falle ja nicht der vollständige Sättigungswert erreicht worden war.

Tabelle 16.

Versuch B: Das bei 21° erschöpfte Element auf 58·5° gebracht.

Zeit	EMK	abgeschiedene Cu-Menge	Ampèrestunden
— Stunden 0 Min.	0·48		
2 » — »	0·099	0·0306	0·0258
5 » 23 »	0·062	0·0000	
26 » — »	0·044		

Da keine merkliche Stromlieferung mehr zu beobachten war, wurde das Element bei dieser Temperatur als erschöpft angesehen und auf 96° gebracht. Wie man nun aus nachstehendem Versuche sieht, steigt durch das Einbringen des Elementes auf die höhere Temperatur (bei Vermeidung der Lokalaktion während des Temperaturausgleiches durch Herausnehmen der Elektroden) die EMK wieder deutlich an, und das Element leistet Arbeit.

Tabelle 17.

Versuch C: Das bei 58·5° erschöpfte Element auf 96° gebracht.

Zeit	EMK	Abgeschiedene Cu-Menge	Ampèrestunden
— Stunden 0 Min.	0·39		
1 » 30 »	0·122	0·0072	0·00608
4 » 38 »	0·096	0·0082	0·00692
24 » — »	0·178		

Nach dieser Zeit war eine weitere Stromlieferung nicht zu beobachten, weshalb wir das Element als erschöpft betrachteten.

Zufälligerweise blieb das Element jedoch noch zwei Tage bei einer Temperatur von 96° stehen. Eine nach dieser Zeit vorgenommene Messung der EMK ergab überraschenderweise den Wert von 0·431 Volt. Wir kühlten nun das Element langsam ab und maßen während der Abkühlung die EMK, wobei wir folgende Werte erhielten:

Tabelle 18.

Zeit	Temp.	Messung d. Ges. Kette	NE|Sn	Ko|NE Kohle	Sn|Cr Cl_3	Ko|Cr Cl_3 Kohle
10 Uhr 02 Min.	86°	0·545				
10 » 05 »	84°	0·516				
10 » 08 »	81°	0·565				
10 » 11 »	78°	0·598				
10 » 14 »	75°	0·629				
10 » 18 »	71°	0·621				
10 » 23 »	68°	0·382				
10 » 27 »	65°	0·308				
10 » 33 »	62°	0·477				
10 » 34 »	61°	0·484				
10 » 43 »	58°	0·669				
10 » 53 »	53°	0·618				
10 » 59 »	49°	0·642				
11 » 08 »	47°	0·649				
11 » 14 »	45°	—	0·509	0·140	— 0·051	— 0·700
11 » 16 »	43°	—				
11 » 20 »	42°	0·538				
11 » 28 »	42°	0·657				
11 » 36 »	42°	0·65				
11 » 41 »	39°	0·442				
11 » 49 »	37°	0·596				
11 » 56 »	25°	0·646				

Um zu beobachten, wo die Vorgänge zu suchen sind, die das Ansteigen der EMK der Kette bedingen, haben wir an einer Stelle, $11^h\ 14^m$ und $11^h\ 16^m$, statt der EMK der Kette die Einzelpotentiale $Sn/CrCl_3$ und $Kohle/CrCl_3$ gemessen. Die in der obigen Tabelle verzeichneten Einzelwerte geben einen zu den übrigen Werten der Kette stimmenden Wert der Gesamtkette und zeigen, daß wieder an der positiven Reduktionselektrode die Ursache des Ansteigens zu suchen ist; d. h. es müssen in der Lösung niederwertige Ionen, also zweiwertige Chrom-Ionen verschwunden sein. Da gleichzeitig in der Lösung eine große Menge grünen Schlammes sich abgesetzt hatte, der sich, wie die Analyse ergab, als Cr_2O_3 erwies, sind wir der Meinung, daß durch Oxydation durch den Luftsauerstoff das im Element gebildete Chromochlorid in Chromichlorid verwandelt wird, bei welcher Reaktion als sekundäres Nebenprodukt dieses Cr_2O_3 auftritt.

Denn die Tatsache, daß das Chromochlorid begierig Sauerstoff aus der Luft anzieht, ist bekannt.[1] Andrerseits liefert Chromohydroxyd unter Wasserstoffentwicklung bei höherer Temperatur Cr_2O_3. Es wäre nun eine Reaktion nicht undenkbar, die bei Oxydation von Chromochlorid durch den Luftsauerstoff Cr_2O_3 liefert. Man könnte sie etwa folgendermaßen formulieren:

$$2\,CrCl_2 + O_3 + H_2O = Cr_2O_3 + 2\,HCl^*$$

oder wahrscheinlicher:

$$6\,CrCl_2 + O_3 = Cr_2O_3 + 4\,CrCl_3.$$

Natürlich sind diese Reaktionen nicht bewiesen und sollen nur als Erklärungsschemen dienen.

Der durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure vom, beim Abkühlen abgeschiedenen, metallischen Zinn befreite

---

[1] v. d. Pfordten, Ann. d. Chem. 228, 1885, 113.

* Die gleichzeitige Anwesenheit von HCl und Oxyd wäre deshalb nicht unmöglich, weil das Oxyd sich in säureunlöslicher Form abscheidet.

grüne Schlamm wurde getrocknet, 0·440 *g* abgewogen, mit Natrium-Kaliumkarbonat und Salpeter geschmolzen und aus der Schmelze das durch Oxydation entstandene Chromat mit essigsaurem Baryum gefällt.

Es wurden gefunden:

0·440 *g* Substanz gaben 1·4669 $BaCrO_4$,
0·440 *g* Cr_2O_3 entsprechen 1·466 $BaCrO_4$.

Man sieht also, daß der grüne Schlamm zweifelsohne aus Cr_2O_3 besteht.

Um uns nun von dieser Oxydation durch den Luftsauerstoff freizumachen, stellten wir ein Element in der angegebenen Weise zusammen, nur mit dem Unterschiede, daß wir es, nachdem es gefüllt war, vergipsten, um es luftdicht abzuschließen. Behufs Druckausgleiches war ein Glasrohr in den Deckel eingelassen, durch das im gefüllten Element die noch vorhandene Luft durch H_2 verdrängt wurde und das nachher mit einem Bunsenventil geschlossen wurde. Dieses Element wurde nun in einen Thermostaten gebracht und während des Temperaturausgleiches von Zeit zu Zeit die EMK auf die obenbeschriebene Weise gemessen.

Gegenüber unseren früheren Versuchen liegt hier jedoch ein prinzipieller Unterschied vor. Während bei den früheren Versuchen die Elektroden erst nach dem Temperaturausgleich in den Elektrolyten gebracht wurden, tauchten sie hier die ganze Zeit in denselben ein. Als also die Temperatur von 96° erreicht war, hatte das Element schon einige Zeit, und zwar in Temperaturintervallen von 17 bis 96° gearbeitet. Dies erklärt, daß die EMK nicht denjenigen Wert erreicht, der seinerzeit bei Versuch Tabelle 14, p. 33 erreicht wurde.

Die bei diesem Versuche erhaltenen Werte der EMK stehen denn auch in der besten Übereinstimmung mit der Beobachtung von Skinner, der bei seinem Versuch, das Element stetig zu erwärmen, eine EMK von 0·4 Volt, beobachtete.

Folgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder:

Tabelle 19.

Zeit	Temp.	EMK	Zeit	Temp.	EMK
10 Uhr 20 Min.	17°	0·288	10 Uhr 32 Min.	70°	0·317
10 » 23 »	30°	0·453	10 » 34 »	75°	0·245
10 » 26 »	45°	0·31	10 » 36 »	80°	0·16
10 » 27 »	52°	0·228	10 » 43 »	86°	0·107
10 » 28 »	60°	0·230	11 » 33 »	95°	0·083

Innerhalb dieser Zeit wurden 0·036 *g* Cu abgeschieden, was einer Stromlieferung von 0·0304 Ampèrestunden entspricht.

Wie man sieht, stimmt die Stromlieferung bei Erhitzen von Zimmertemperatur auf 96° der Größenordnung nach überein mit den Summenwerten der stufenweisen Arbeitsleistung bei 21°, 58° und 96° von 0·054 Ampèrestunden (siehe Tabellen 15, 16 und 17, p. 35 und 36). Daß beim stufenweisen Erhitzen die Stromlieferung fast doppelt so groß war, erklärt sich eben daraus, daß in diesem Falle die Lokalaktion eine verminderte war. Als die EMK des Elementes den Nullwert erreicht hatte, kühlten wir dasselbe langsam ab und maßen in einzelnen Temperaturintervallen die EMK, um zu prüfen, ob wirklich, wie wir in den voranstehenden theoretischen Erörterungen darlegten, die EMK bei der Abkühlung durch den Nullwert geht. Wie aus der folgenden Tabelle 20 ersichtlich ist, haben wir diese Forderung in der Tat realisieren können.

Auf einen Umstand möchten wir nicht verfehlen, aufmerksam zu machen. Sowohl bei diesem Versuch der Abkühlung des Elementes als auch bei dem in Tabelle 18, p. 37 mitgeteilten beobachtet man, wie aus den beistehenden Zeittemperatur-

Tabelle 20.

Zeit	Temp.	EMK	Zeit	Temp.	EMK
9 Uhr 30 Min.	82°	0·01	10 Uhr 21 Min.	43°	0·00
9 » 33 »	77°	0·01	10 » 25 »	43°	0·00
9 » 38 »	72°	0·01	10 » 30 »	43°	0·00
9 » 46 »	65°	0·00	10 » 32 »	38°	0·01
9 » 51 »	61°	0·00	10 » 38 »	33°	0·01
9 » 59 »	57°	0·01	10 » 39 »	27°	0·00
10 » 04 »	42°	0·01	10 » 41 »	24°	0·01
10 » 12 »	47°	0·01	10 » 43 »	21°	0·01

kurven deutlich zu sehen ist, Haltpunkte der Temperatur bei ein und derselben Temperatur (43 und 42°) durch 10 bezüglich 16^m.

Wir sind geneigt, diesen Haltpunkt einer polymorphen Umwandlung des Zinns, das sich während des Vorganges der Abkühlung im Element ja im festen Zustande ausscheidet, zu zuschreiben.

Bekanntlich existiert das metallische Zinn in drei polymorphen Modifikationen: dem γ- bis β-, und α-Zinn. Die Umwandlungstemperaturen betragen 127° und 18°, d. h. oberhalb 127° ist γ-Zinn, zwischen 127 und 18° β-Zinn und unter 18° α-Zinn in stabilem Gleichgewichte. Der von uns beobachtete Haltpunkt bei 43 bis 42° dürfte dem Umwandlungspunkt von γ- in β-Zinn entsprechen, der durch die in Lösung befindlichen Stoffe sehr stark deprimiert erscheint. Demgemäß würde in besagtem Element bei der Abkühlung über 43 bis 42° sich γ-Zinn unterhalb dieser Temperatur β-Zinn im stabilen

Zustande ausscheiden, beziehungsweise γ-Zinn sich in β-Zinn umwandeln.

Nach diesem kleinen Exkurs kehren wir wieder zum letzten Versuch zurück. Im abgekühlten Element hatte sich das Zinn nicht nur an der Elektrode, sondern auch am Boden und den Wänden des Gefäßes abgeschieden. Wir entfernten bei Zimmertemperatur das abgeschiedene Zinn durch Filtration und füllten das Element in oben angegebener Weise mit dem Filtrat, so daß das Element wieder bei Luftabschluß arbeitsfähig war. Es befand sich also im Element eine Lösung, die bei Zimmertemperatur

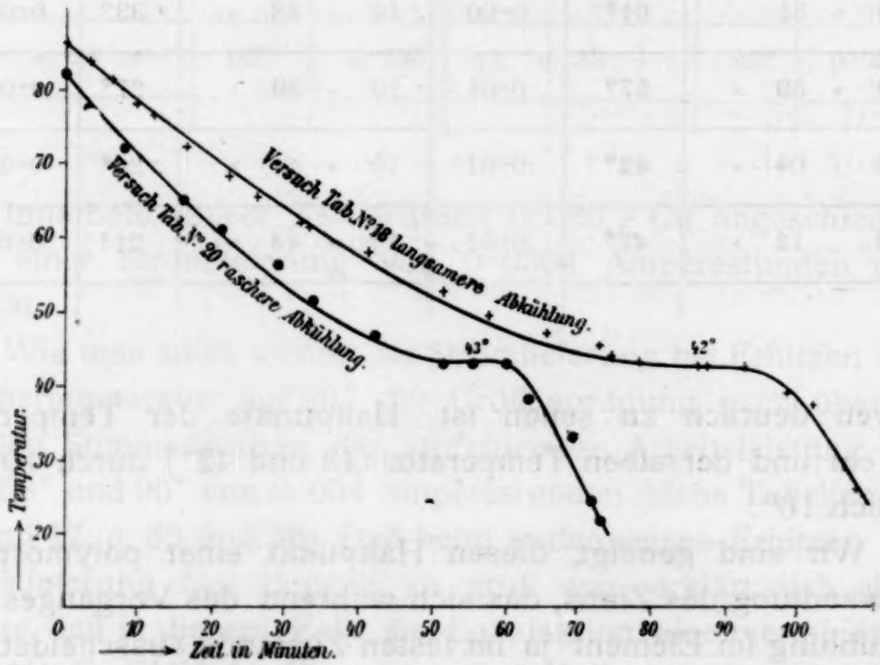


Fig. 6.

mit Zinn gesättigt war. Wir ließen nun dieses Element unter Erwärmen Arbeit leisten; ebenso wie beim früheren Versuch, wo reine $CrCl_3$-Lösung in Verwendung kam, der Wert der EMK unter dem maximalen Wert zurückblieb, der beim Eintauchen der Elektroden in die vorher erwärmte Lösung zu beobachten war, so blieb auch hier der Wert der EMK unter dem Maximalwert von 0·47 Volt, wie er einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung entspricht, zurück. Es wurden der Reihe nach

nachstehende Werte der EMK bei steigender Temperatur beobachtet:

Tabelle 21.

Zeit	Temperatur	EMK
10 Uhr 57 Minuten	35°	0·05
10 » 58 »	45°	0·07
11 » 05 »	55°	0·1
11 » 07 »	64°	0·116
11 » 08 »	68°	0·116
11 » 10 »	73°	0·129
11 » 12 »	77°	0·131
11 » 18 »	82°	0·131
11 » 18 »	83°	0·137
11 » 20 »	86°	0·149
11 » 21 »	87°	0·149
11 » 23 »	88°	0·151
11 » 26 »	90°	0·136
2 » 03 » nm.	95°	0·064

Nach 24 Stunden waren im Kupfervoltameter 0·0191 *g* Cu ausgeschieden, was einer Stromleistung von 0·0161 Ampèrestunden entspricht.

7. Zusammenfassung der Versuche über das Skinner-Case-Element.

Fassen wir kurz die Ergebnisse unserer Versuche über die Stromleistung im Skinner-Case-Element zusammen, so läßt sich folgendes sagen:

1. Die von uns entwickelte Theorie paßt sich den Versuchen gut an.

2. Die unter sich verschiedenen Angaben von Case und Skinner lassen sich ganz gut erklären, wenn man die jeweiligen Konzentrationsbedingungen der Lösung in Betracht zieht und stehen unter diesen Umständen auch mit unseren Resultaten in bestem Einklang.

3. Während die elektrische Arbeitsfähigkeit des Skinner-Case-Elementes, das mit reiner $CrCl_3$-Lösung gefüllt ist, irreversibel ist, bezüglich der Arbeitsfähigkeit bei Zimmertemperatur, läßt sich der dem Intervall Zimmertemperatur—hohe Temperatur (96°) entsprechende Arbeitswert reversibel gestalten.

4. Die eigenartige Wirkungsweise dieses Elementes als elektrolytisches Thermoelement in der eingangs geschilderten Weise bezieht sich also nur auf ein mit $CrCl_3$-Lösung, die bei Zimmertemperatur mit Sn gesättigt ist, gefülltes Element.

5. Die Stromlieferung in diesem Element weist aber infolge der Lokalaktion zu geringe Werte auf, als daß dem Element jenes praktische Interesse zukommen könnte, das ihm vom rein theoretischen Standpunkt als einem Element, das Wärme direkt in elektrische Energie überführt, zukommen würde.

II. Teil.

Andere neue Elemente vom Skinner-Case-Typus.

Nachdem die Theorie des im I. Teil beschriebenen Elementes klargelegt war, gingen wir daran, neue solche Elemente zu konstruieren. Vorbedingung für diese Elemente ist, daß das als negative Elektrode zu verwendende Metall M mit der Lösung des Elektrolyten M_1Sn, der zur Füllung des Elementes ver-

wendet werden soll, ein Oxydations-reduktionsgleichgewicht nach dem Schema:

$$M + M_1S_n \rightarrow MS_x + M_1S_{n-x}$$

bildet, das sich mit steigender Temperatur im Sinne des Pfeilzeichens nach rechts verschiebt.

Wir haben zunächst deshalb für eine Reihe von Kombinationen M/M_1S_n die Gleichgewichtsverhältnisse für eine bestimmte Konzentration bei zwei oder mehreren Temperaturen untersucht, um für die Konstruktion solcher Elemente geeignete Metall-Elektrolytpaare zu finden.

Wir ersetzten zunächst in der dem Skinner-Case-Element entsprechenden Kombination $Sn/CrCl_3$ das Metall durch ein anderes, wie z. B. Cu; dann unter Beibehaltung von Sn den Elektrolyten $CrCl_3$ durch andere Elektrolyten, wie $FeCl_3$ oder VCl_3; und schließlich gleichzeitig Metall und Elektrolyt durch andere Metalle und Elektrolyte.

Als Beispiel des letzteren Falles wurden die Kombinationen $Ag/Cr(NO_3)_3$ und $Cu/FeCl_3$ untersucht. Es soll nur kurz bemerkt werden, daß durchaus nicht alle Kombinationen sich zum Aufbaue geeigneter Elemente nach dem Skinner-Case-Typus verwenden lassen. Auf die sekundären Einflüsse, die sich in einigen Fällen bemerkbar machen, wie auf die allfällige Verwendbarkeit einzelner Kombinationen kommen wir, um unnötigen Wiederholungen vorzubeugen, erst bei der Beschreibung der einzelnen Versuche zurück.

1. Die Kombination $Cu|CrCl_3$ und das Element $Cu|CrCl_3|$ Kohle.

a) Analytische Untersuchung der Kombination $Cu/CrCl_3$.

Behufs Feststellung eines allfälligen temperaturvariablen Gleichgewichtes

$$CrCl_3 + Cu \rightleftarrows CuCl + CrCl_2$$

haben wir eine $CrCl_3$-Lösung, die 5·3 Mol $CrCl_3$ in 100 Mol Wasser enthielt, mit Kupferpulver bei zwei extremen Temperaturen in Thermostaten in verschlossenen Gefäßen geschüttelt und die Lösungen nach Absitzen des Kupferpulvers rasch entnommen und analysiert.

Beifolgende Tabelle gibt die Versuchsdaten wieder. (Die Bedeutung der einzelnen Zahlen ist aus den Spaltenüberschriften ohne weiteres ersichtlich.)

Tabelle 22.

Versuchs-Nummer		1	2	1
Temperatur		14·6°		75°
Eingewogen		4·5889	2·2940	4·6531
Cr_2O_3 in Grammen		0·6519	0·3382	0·7039
Daraus berechnet Gramm $CrCl_3$		1·44	0·7044	1·433
CuO in Grammen		0·0958	0·0480	0·1307
Daraus berechnet Gramm CuCl		0·122	0·0598	0·1628
Die CuCl entsprechende Menge in Grammen	$CrCl_2$	0·151	0·0742	0·203
	$CrCl_3$	0·195	0·0956	0·261
Im Gleichgewicht vorhandene Mengen in Grammen	$CrCl_3$	1·245	0·630	1·172
	$CrCl_2$	0·151	0·0742	0·203
	CuCl	0·122	0·0598	0·163
	H_2O	3·061	1·530	3·0930
Mol $CrCl_3$ in Mol Wasser: a		5·35	5·23	5·27
Mol CuCl in 100 Mol Wasser: b		0·725	0·710	0·959
$F = \frac{b}{a}$		0·136	0·136	0·182

Das Prinzip der Berechnung ergibt sich leicht aus den Darlegungen bei $Sn|CrCl_3$ (p. 9). Aus dem Reduktionsfaktor F (letzte Zeile der Tabelle 22), dem Verhältnis der in Lösung vorhandenen CuCl-Menge (in Molen pro 100 Molen H_2O) in der ursprünglich vorhandenen Menge $CrCl_3$ (in Molen pro 100 Molen H_2O) ergibt sich, daß in der Tat mit steigender Temperatur mehr $CrCl_3$ reduziert und mehr CuCl gebildet wird. Es erübrigt noch einige Worte zu sagen über die Annahme, daß Cu als CuCl in Lösung geht und nicht als $CuCl_2$. Dies ist einmal aus Analogieschlüssen wahrscheinlich, zum zweiten haben wir beim Eindampfen der reduzierten Lösung stets die Ausscheidung des charakteristisch weißen CuCl* beobachtet. Die Tatsache, daß CuCl, das an und für sich ziemlich schwer im Wasser löslich ist (nach unseren in einer folgenden Arbeit mitgeteilten Versuchen beträgt die Löslichkeit in 100 *g* Wasser 1·5 *g* CuCl) in $CrCl_3$-, beziehungsweise gleichzeitig $CrCl_2$-haltigen Lösungen eine größere Löslichkeit zeigt, ist nicht unschwer zu erklären. Bekanntlich löst sich CuCl in konzentrierter Salzsäure ziemlich stark, was in diesem Falle auf Bildung einer Verbindung, beziehungsweise von Komplexionen in der Lösung hindeutet. Auch haben Pomea und Gabi (Rend. Linc. (5) 20, I, 464) durch Aufnahme von binären Schmelzkurven die Existenz von Verbindungen CuCl.2 KCl und CuCl.? TlCl nachweisen können. Wir haben durch die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit von CuCl und $FeCl_2$, und CuCl mit NaCl, wie wir in einer folgenden Abhandlung ausführlich berichten werden, aus der gegenseitigen Löslichkeitserhöhung zeigen können, daß in der wässerigen Lösung CuCl mit $FeCl_2$ und NaCl Verbindungen, beziehungsweise komplexe Ionen bilden muß, wenn auch die Abscheidung eines Doppelsalzes in fester Form nicht beobachtet werden kann.

Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, daß CuCl befähigt ist, mit Salzsäure und den verschiedenen Metallchloriden zu

---

* Die monomolekulare Formel CuCl ist nach Rügheimer und Rudolfi (Ann. Chem. 339, 311) und Bodländer und Storbeck (Zeitschr. f. anorg. Chem. *31*, 1 und 458) wahrscheinlicher, weshalb wir diese Formel wählen. Nach der Dampfdichte-Bestimmung von Viktor Meyer ergab sich allerdings die bimolekulare Formel Cu_2Cl_2.

Verbindungen zusammenzutreten, die eine erhöhte Löslichkeit des CuCl in den Lösungen genannter Verbindungen bedingen. So erklärt sich denn auch der Umstand, daß CuCl in den untersuchten Lösungen von $CrCl_3$ und $CrCl_2$ in großer Menge sich in Lösung befinden kann, ohne daß es in fester Form zur Abscheidung gelangen muß.

Nachdem wir also gezeigt haben, daß das System $Cu|CrCl_3$ die Vorbedingungen besitzt, die zum Aufbau eines Skinner-Case-Elementes nötig sind, haben wir den der Gleichung

$$CrCl_3 + Cu \rightleftarrows CrCl_2 + CuCl$$

entsprechenden Vorgang elektromotorisch untersucht.

b) Elektromotorische Untersuchungen über die Kette: $Cu|CrCl_3|$Kohle.

Wir stellten Elemente zusammen, die als Elektrolyten eine $CrCl_3$-Lösung (0·53 Mol in 100 Mol Wasser) und als Elektrodenpaar einen Kupfer- und einen Kohlenstab aufwies. Wir untersuchten die elektromotorische Kraft dieser Kette sowie die Einzelpotentiale gegen eine Kalomel-Normalelektrode bei verschiedenen Temperaturen. Bemerkt soll noch werden, daß sich an Stelle von metallischem Kupfer auch Kupferamalgam verwenden läßt, ohne daß die Resultate, wie folgende Versuche zeigen, eine wesentliche Änderung erfahren.

Tabelle 23.

Temperatur	26°	60·5°	86·3°	96°
1. Kette $^-Cu\|CrCl_3\|$Kohle$^+$ (direkt gemessen)	0·730	0·766	—	0·772
2. $^+NE\|CrCl_3\|Cu^-$ *a)*	0·250	0·280	—	0·290
b)	0·255	0·279	0·267	0·295
3. Einzelpotential $Cu\|CrCl_3$	− 0·307	− 0·289	− 0·293	− 0·293
4. $^+NE\|CrCl_3\|$ $^-$Cu-Amalgam *a)*	0·260	0·268	0·275	0·300
b)	0·262	0·270	0·271	0·296
5. Einzelpotential Cu-Amalgam $\|CrCl_3$	− 0·300	− 0·291	− 0·287	− 0·262
6. Einzelpotential Kohle $\|CrCl_3$*	− 1·058	− 1·078	—	− 1·077
Aus 2 und 6 ber. EMK der Kette	0·718	0·753	—	0·777

* Nach den Versuchen Tabelle 8.

Wie aus obiger Tabelle zu sehen ist, stimmen die direkt gemessenen Werte der EMK gut mit den aus den Einzelpotentialen berechneten überein.

Um nun zu sehen, ob die Verhältnisse analog sind denen bei der Kette Sn|$CrCl_3$|Kohle, haben wir statt der reinen $CrCl_3$-Lösung eine solche in Verwendung gebracht, die bei Zimmertemperatur mit Kupfer gesättigt war. Nach Tabelle 22 sind 0·73 Mol CuCl bei ursprünglich vorhandenen 5·3 Mol $CrCl_3$ in 100 Molen Wasser in Lösung. Die theoretischen Überlegungen würden verlangen, daß in diesem Falle die EMK geringer sei und ihre Abnahme praktisch nur durch die Vorgänge an der positiven Kohlenelektrode bedingt sein würde Diese Forderungen der Theorie bestätigt vollauf die in folgendem wiedergegebenen Versuchsresultate:

Tabelle 24.

Nr.	Temperatur	26°	58°	63°	86°	95°
1.	Kette $\overset{-}{Cu}\,|\,CrCl_3\,|\,\overset{+}{Kohle}$ direkt gemessen	0·193	0·205	—	—	—
2.	$\overset{-}{Cu}$-Amalgam $|\,CrCl_3\,|\,\overset{+}{Ko}$ direkt gemessen	0·204 0·209	— —	0·220 0·220	0·240 0·242	— —
3.	$\overset{+}{NE}\,|\,CrCl_3\,|\,\overset{-}{Cu}$	— 0·243	0·240 —	0·241 0·241	0·245 —	0·260 0·259
4.	$\overset{+}{NE}\,|\,CrCl_3\,|\,\overset{-}{Cu}$-Amalgam	0·241 0·244	— —	— —	0·256 —	— —
5.	Einzelpotential $Cu\,|\,CrCl_3$	— −0·317	— −0·320	−0·319 —	−0·315 —	−0·300 —
6.	Einzelpotential Cu-Amalgam $|\,CrCl_3$	−0·318	—	—	−0·304	—
7.	$\overset{+}{NE}\,|\,CrCl_3\,|\,\overset{-}{Kohle}$	0·056 0·060	0·050 0·047	— —	— —	0·060 —
8.	Einzelpotential Kohle $|\,CrCl_3$ gemessen	−0·502	−0·511	—	—	−0·550
a)	Kette Nr. 1 theoretisch berechnet aus 5 und 8	0·185	0·191	—	—	0·200
	Kette Nr. 2 theoretisch berechnet aus 6 und 8	0·184	—	—	0·201	—

Man sieht aus diesen Versuchen deutlich, daß die oben ausgesprochenen Forderungen der Theorie erfüllt erscheinen.

c) Stromlieferungsversuche über das Element Cu | $CrCl_3$ | Kohle.

Läßt man ein Element, das mit 100 cm^3 $CrCl_3$-Lösung (5·3 Mol in 100 Mol Wasser) beschickt ist, bei Zimmertemperatur auf die auf p. 30 auseinandergesetzte Weise arbeiten, indem man es durch ein Kupfervoltameter kurz schließt, so wird es unter steter Abnahme der EMK eine gewisse Arbeit leisten. Die von uns beobachteten Versuchsergebnisse sind die folgenden:

Tabelle 25.

Arbeitsleistung des Elementes bei 21°.

Zeit	EMK	Abgeschiedene Cu-Menge	Ampèrestunden
Unmittelbar nach Stromschluß	0·585		
Nach: 4 Minuten	0·567	0·0314	0·0264
» 18 Stunden	0·101		
» 23 »	0·083	0·0075	0·0064
» 42 »	0·07	0·00311	0·0262
» 50 »	0·03	nicht wägbar	—

Da nach zirka zwei Tagen, nachdem in Summe 0·0590 Ampèrestunden geliefert waren, das Element erschöpft schien, brachten wir dasselbe auf höhere Temperatur, bei der nach Gesagtem neue Arbeitsfähigkeit zu erwarten war. Wie man aus den Versuchen sieht, steigt die EMK bei der Temperatur von 58° auf einen Wert, der ungefähr, wie man aus Tabelle 24, p. 49 ersieht, dem Wert der EMK für eine bei Zimmertemperatur mit Cu gesättigte $CrCl_3$-Lösung entspricht. Daß er um zirka

0·04 Volt höher liegt, erklärt sich jedenfalls daraus, daß bei der vorhergegangenen Arbeitsleistung bei Zimmertemperatur vollständige Sättigung noch nicht erreicht war.

Tabelle 26.

Zeit	EMK	Abgesetztes Cu	Amperstunden
Nach 0 Stunden	0·245		
» 2 »	0·0616	0·078	0·0066
» 5 »	0·0281	0·838	0·0706
» 24 »	—	0·0723	0·0610
» 48 »	0·0281	0·0515	0·0434
» 72 »	0·0370	0·0801	0·0676
» 96 »	0·0380	0·0716	0·0604
» 120 »	0·3080	0·0602	0·0508
» 124 »	0·0540		

Man sieht, daß die theoretisch geforderte Arbeitsfähigkeit bei höherer Temperatur in der Tat erreicht wird.

Auch beobachteten wir — wie bei den analogen Versuchen bei Zinn — daß die elektromotorische Kraft zunächst sinkt, nach einiger Zeit hingegen wieder ansteigt; Hand in Hand damit geht die Abscheidung eines grünen Schlammes, der hier neben Metall-Cu aus zwei Anteilen besteht: einmal aus Cr_2O_3, zum zweiten aus CuCl. Durch wiederholtes Schlämmen läßt sich derselbe in seine zwei Bestandteile zerlegen:

1. ein grünes, feines Pulver, das sich als Cr_2O_3 erwies,

2. ein weißes, krystallinisches Pulver, das als CuCl nachgewiesen wurde.

Das Cr_2O_3 verdankt seine Entstehung der Oxydation des $CrCl_2$ durch Luftsauerstoff, wie angeführt. Hand in Hand mit dem Ausfallen von Cr_2O_3 erfolgt eine Verminderung der Konzentration des Elektrolyten, womit gleichzeitig sich Cu Cl, das sich bei höherer Konzentration von Chromchlorid in Lösung befindet, ausfällt. Jedenfalls erweisen unsere Versuche, daß in dem Element $Cu|CrCl_3|$Kohle ein vollkommenes Anlogon der Skinner-Case-Elementes $Sn|CrCl_3|Pt$ vorliegt, das, bei niedriger Temperatur erschöpft, durch Erwärmen, infolge des temperaturvariabeln Gleichgewichtes

$$Cu + CrCl_3 \rightarrow CuCl_2 + CuCl$$

zu neuer Arbeitsleistung befähigt wird. Würde ein auch bei höherer Temperatur erschöpftes Element auf Zimmertemperatur abgekühlt werden, so würde es — bei Vermeidung der sekundären Oxydation des gebildeten $CrCl_2$ — bei neuerlichem Erwärmen wieder Arbeit zu leisten imstande sein.

2. Die Kombination $Sn|FeCl_3$.

Weiterhin wollten wir unter Beibehaltung der positiven Zinnelektrode versuchen, im Skinner-Case-Element das $CrCl_3$ durch $FeCl_3$ zu ersetzen. Wie aus obigen Darlegungen p. 44 ff. hervorgeht, war es wieder notwendig, zunächst das Gleichgewicht

$$Sn + 2\ FeCl_3 \rightarrow SnCl_2 + 2\ FeCl_2$$

auf seine Temperaturvariabilität zu prüfen.

Tabelle 27.

Versuchstemperatur	14·5°		52°	71°
Versuchs-Nummer	1	2	1	1
Eingewogen	5·1291	3·0169	3·1577	7·2180
Gewogene Menge Fe_2O_3	0·6923	0·4071	0·4130	0·9967

Versuchstemperatur		14·5°		52°	71°
Versuchs-Nummer		1	2	1	1
Gewogene Menge SnO_2		0·6305	0·3702	0·3799	0·9116
Menge $FeCl_3$ äquiv. $FeCl_2$		1·4030	0·8273	0·8190	1·969
Im Gleichgewicht vorhanden Mengen	$SnCl_2$	0·8081	0·4744	0·4778	1·149
	$FeCl_2$	1·077	0·6333	0·6378	1·5376
	$FeCl_3$	0·0220	0·0173	0·0028	0·0020
	H_2O	3·2220	1·8919	2·0393	4·532
Menge $FeCl_3$ äquiv. $FeCl_2$		1·381	0·8105	0·8162	1·971
Ursprüngliche Mol in 100 Mol H_2O	$FeCl_3$ *b*	4·84	4·86	4·46	4·89
	$SnCl_2$ *a*	2·38	2·38	2·23	2·445
$F = \frac{a}{b}$		0·493	0·492	0·500	0·500

Wie aus den betreffenden analytischen Versuchen hervorgeht, wird aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur praktisch das gesamte $FeCl_3$ durch Sn zu $FeCl_2$ reduziert[1]. Die Tabelle 27 gibt die diesbezüglichen Versuchsresultate wieder.

Die an die Elemente von besprochenem Typus zu stellenden Forderungen treffen also hier nicht zu, weshalb wir begreiflicherweise auf die einschlägigen elektromotorischen Untersuchungen verzichteten.

[1] Es ist leicht einzusehen, daß, wenn auf 2 Mol ursprünglich vorhandenes $FeCl_3$ 1 Mol $SnCl_2$ gebildet wird, also der Reduktionsfaktor F das Verhältnis der Mole $SnCl_2$ zu den Molen ursprünglich vorhandenen $FeCl_3$ den Wert 0·50 hat, die gesamte Menge $FeCl_3$ reduziert worden ist. Siehe letzte Zeile der Tabelle 27.

3. Die Kombination $Sn|VCl_3$ und die Kette $Sn|VCl_3|$Kohle.

a) Analytische Untersuchung der Kombination $VCl_3|Sn$.

Bei der Analogie der Verbindungen des Chroms mit denen des Vanadiums glaubten wir im Vanadiumchlorid VCl_3 einen geeigneten Ersatz für das $CrCl_3$ im Skinner-Case-Element zu finden. Während dreiwertiges Vanadium in konzentrierter Lösung leicht in vierwertiges Vanadium überzuführen ist, z. B. durch die Anwesenheit der Ionen edler Metalle wie $Ag^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ (indem Reaktionen, wie $Ag^{\cdot} \rightarrow Ag$, $Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot} \rightarrow Hg^{\cdot}$ vor sich gehen, war zu vermuten, daß unedlere Metalle in entgegengesetztem Sinne wirken und bis zur Erreichung eines gewissen Gleichgewichtsstandes $V^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $V^{\cdot\cdot}$ reduzieren, ähnlich wie ja $V^{\cdot\cdot\cdot}$ elektrolytisch, also durch Wasserstoff, in der Lösung zu $V^{\cdot\cdot}$ reduziert wird. VCl_3-Lösungen müßten also durch metallisches Zinn nach folgendem Schema der Reduktion unterliegen:

$$2\,VCl_3 + Sn \rightarrow 2\,VCl_2 + SnCl_2$$

Wenn nun mit steigender Temperatur das Reduktionspotential zunimmt, d. h. mehr Zinn in Lösung geht, als bei tieferer Temperatur, ist nach früher Gesagtem diese Kombination wohl zum Aufbau von Elementen vom Skinner-Case-Typus geeignet.

Die von uns, in dieser Hinsicht angestellten analytischen Versuche zeigen in der Tat deutliche Analogie mit dem Gleichgewicht $CrCl_3|Sn$, indem VCl_3-Lösungen Zinn lösen und zwar mit steigender Temperatur in erhöhtem Maße.

Die diesbezüglichen Versuche,[1] die bei 16·2° und bei 58° ausgeführt wurden, zeigen dieses Verhalten deutlich, cf. Tabelle 28. Die Bedeutung ist ohne weiteres aus den Zeilenüberschriften ersichtlich:

[1] In Verwendung kam eine salzsaure Lösung von VCl_3, von der 2·40 *g*, ursprünglich 0·832 *g* VCl_3, d. i. 7·01 Mol auf 100 Mol H_2O, enthielten.

Tabelle 28.

Temperatur	58°	16·2°
Versuchs-Nummer	1	2
Eingewogene Menge: *a* in *Grammen*	4·914	3·862
Darin enthalten: SnO_2 in *Grammen*	0·512	0·359
Daraus berechnete Menge Sn: *b* in *Grammen*	0·403	0·283
Menge: VCl_3-Lösung (Differenz *a*—*b*)	4·402	3·579
Gesamt-VCl_3	1·526	1·241
Menge H_2O in *Grammen*	2·876	2·338
Menge $SnCl_2$ in *Grammen*	0·644	0·452
Mol VCl_3 in 100 Mol H_2O: *a*	7·62	7·62
Mol $SnCl_2$ in 100 Mol H_2O: *b*	2·13	1·84
$F = \frac{b}{a}$	0·28	0·24

Da aus diesen analytischen Daten die Verwendbarkeit der Kombination $Sn|VCl_3$ zum Aufbau von Elementen des behandelten Typus hervorgeht, gingen wir an die

b) elektromotorische Untersuchung der Kette $Sn|VCl_3|$Kohle.

Die Messung einer solchen Kette mit reiner VCl_3-Lösung, die 7·6 Mol VCl_3 in 100 Mol H_2O enthielt, sowie der Einzelpotentiale derselben ergaben folgende Resultate:

Tabelle 29.

	Temperatur	21°	59°
1	EMK der Kette $^{-}Sn \mid VCl_3 \mid {}^{+}$Kohle direkt gemessen	0·833	0·777
2	$^{+}$Kohle $\mid VCl_3 \mid NE^{-}$	0·310	0·250
3	Einzelpotential Kohle $\mid VCl_3$	− 0·87	− 0·81
4	$^{+}NE \mid VCl_3 \mid Sn^{-}$	0·509	0·512
5	Einzelpotential $Sn \mid VCl_3$	− 0·051	− 0·049
	Theoretisch berechnet aus 3 und 5	0·82	0·76

Sättigt man die Lösung bei Zimmertemperatur mit Sn und mißt die EMK nach Einbringen der Lösung in einen Thermostaten von 58°, so erhält man eine geringere EMK der Gesamtkette. Da überschüssiges Zinn bei unsern Versuchen als Bodenkörper vorhanden war, sinkt das Potential rasch ab, indem sich Zinn weiterhin löst, bis auch bei 58° Sättigung erreicht ist. Diesem letzterreichten Sättigungszustande bei 58° entspricht, wie die folgenden Versuche zeigen, eine EMK der Kette von praktisch gleich Null.

Tabelle 30.

Zeit	EMK in V.
10 Uhr 35 Minuten	0·68
10 » 48 »	0·595
10 » 58 »	0·438
11 » 8 »	0·418
11 » 16 »	0·13
11 » 22 »	0·103
11 » 30 »	0·063
11 » 38 »	0·053
11 » 43 »	0·047

Kühlt man ein solches Element ab, so verbleibt die EMK am Nullwert, indem während der Abkühlung das Element eine Reihe von Gleichgewichtszuständen durchläuft.

Tabelle 31.

Zeit	Temp.	EMK in V.
11 Uhr 55 Minuten	58°	0·042
12 » 0 »	48°	0·005
12 » 8 »	37°	0·005
12 » 16 »	27°	0·005
12 » 24 »	19°	0·005

Daß diese Abnahme der EMK der Gesamtkette ausschließlich bedingt ist durch die Vorgänge an der positiven Reduktions-(Kohlen-)Elektrode, zeigen die folgenden Messungen der Einzelpotentiale.

Tabelle 32.

Zeit Temperatur	$11^h\ 42^m$ 58°	$12^h\ 25^m$ 19°
$^+NE\,|\,VCl_3\,|\,Sn^-$	0·512	0·510
Einzelpotential $VCl_3\,|\,Sn$	− 0·048	− 0·050
$^+NE\,|\,VCl_3\,|\,Kohle^-$	0·470	0·502
$Kohle\,|\,VCl_3$	− 0·090	− 0·058
EMK der Kette berechnet	0·042	0·008
EMK der Kette gemessen	0·047	0·005

c) Stromlieferungsversuche im Element $Sn\,|\,VCl_3\,|\,Kohle$.

Nachdem also auch die elektromotorische Untersuchung ergab, daß das Element $VCl_3|Sn|Kohle$ sich als geeignet erwies im

Sinne der behandelten elektrolityschen Thermoelemente zu fungieren, haben wir ein größeres Element mit 100 cm_3 VCl_3-Lösung (7·6 Mol VCl_3 in 100 Mol H_2O) zunächst im Thermostaten bei 21° arbeiten lassen, indem es durch ein Kupfervoltameter geschlossen wurde und haben dabei folgende Resultate erhalten:

Tabelle 33.

Zeit	EMK	Abgeschiedene Cu-Menge	Ampèrestunden
Im Momente des Eintauchens	0·841		
Nach 0 Stunden 2 Minuten	0·505		
» 0 » 8 »	0·479	0·0951	0·00776
» 0 » 28 »	0·468		
» 5 » 24 »	0·187		
» 24 » — »	0·028	0·0161	0·01358

Da nach weiteren 24 Stunden keine Stromlieferung im Cu-Voltameter zu beobachten war, brachten wir das Element auf 58° (während der Zeit des Temperaturausgleiches waren, wie in den früheren Fällen, um Lokalaktion zu vermeiden, die Elektroden entfernt worden). Wie man nun aus den folgenden Versuchsdaten sieht, steigt die EMK auf den in Tabelle 30, p. 56 ersichtlichen, dieser Temperatur entsprechenden Anfangswert von 0·68 und das Element leistet neuerdings Arbeit, indem gleichzeitig die EMK der Kette stetig abnimmt.

Tabelle 34.

Zeit	EMK	Abgeschiedene Cu-Menge	Ampèrestunden
0 Stunden	0·68		
		0·0246	0·0208
24 »	0·26		
		0·2389	0·201
48 »	0·11		
		0·1214	0·1024
72 »	0·096		
		0·1383	0·1164
96 »	0·106		
		0·1512	0·1274
120 »	0·131		
		0·1594	0·134
144 »			
		0·1295	0·1092
168 »			
		0·1222	0·1028
192 »			
		0·0960	0·0810
216 »			
		nicht wägbar	
230 »	0·194		

Wie man sieht, ist die Stromlieferung eine gegenüber den früher beschriebenen Elementen besonders starke. Wir sind jedoch nicht geneigt, diese allein auf Kosten der elektromotorischen Wirksamkeit der Reaktion

$$Sn + 2\,VCl_3 \rightleftarrows SnCl_2 + 2\,VCl_2$$

zu setzen. Zweifelsohne erfolgt nebenher Assimilation von Sauerstoff, ähnlich wie wir es bei Element $Sn|CrCl_3|$Kohle unter Abscheidung von Cr_2O_3 beobachtet haben, hier jedoch ohne Abscheidung einer festen Phase.

Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß die EMK nicht den absoluten Nullwert erreicht, sondern nach Erreichung eines Minimumwertes wieder etwas ansteigt.

Als wir dieses Element, das bei 58° keinen nennenswerten Strom mehr zeigt, abkühlten, konnten wir deutlich die Abscheidung von metallischem Zinn beobachten, die auf Kosten der obenerwähnten Reaktion erfolgt. Irgendeine andere Abscheidung fand nicht statt. Wir entfernten nun das am Boden und an den Wänden des Gefäßes abgesetzte Zinn durch Filtrieren und brachten die Lösung wieder auf 58°. Dadurch konnten wir das Element zu neuerlicher Stromlieferung zwingen, Tabelle 35, wenngleich ein Ansteigen des Potentiales auf den erwarteten Wert von 0·68 Volt nicht erfolgte. Dieser letzte Umstand scheint uns darauf hinzuweisen, daß in diesem Element neben den durch obige Gleichung darstellbaren reversiblen Vorgang noch bei längerer Arbeitsleistung des Elementes ein zweiter irreversibler, lokal aktiver Vorgang, jedenfalls eine Sauerstoffaufnahme durch die reduzierte Lösung erfolgt.

Tabelle 35.

Lösung vom Versuche, Tabelle 34, nach Entfernung des beim Abkühlen ausgeschiedenen Zinns wieder auf 58° gebracht.

Zeit	EMK	Abgeschiedene Cu-Menge	Ampèrestunden
0 Stunden	0·183		
		0·0586	0·0494
24 „	—		
		0·0295	0·0248
48 „	—		
		0·0245	0·0206
72 „	—		
		0·0290	0·0244
96 „	0·046		
		0·0279	0·0236
120 „	0·205		
		0·0011	0·0010
144 „	0·12		

Hierfür spricht auch der Umstand, daß die Stromlieferung beim zweiten Erhitzen eine bedeutend geringere ist als beim

ersten. Sieht man jedoch ab von diesem sekundären Vorgang, so kann man sagen, daß auch im Element $Sn|VCl_3|$Kohle ein Element vorliegt, das dem im I. Teil beschriebenen Skinner-Case-Element, in welchem sich ja übrigens auch solche sekundäre Vorgänge realisieren lassen, ganz analog ist.

4. Die Kombination $Ag|Cr(NO_3)_3$ und die Kette $Ag|Cr(NO_3)_3|$Kohle.

a) Gleichgewichtsbestimmungen des Sytems $Ag|Cr(NO_3)_3$.

Beim Versuche, die negative Zinnelektrode in dem Skinner-Case-Element durch eine Silberelektrode zu ersetzen, war es von vornherein erforderlich, die Chromchloridlösung (wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorsilbers) durch einen Elektrolyten zu ersetzen, dessen Anion mit Ag ein lösliches Salz bildet. Wir wählten deshalb Chromnitrat als Elektrolyt und untersuchten die Existenz und den Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht.

$$Ag + Cr(NO_3)_3 \rightarrow AgNO_3 + Cr(NO_3)_2$$

$Cr(NO_3)_3$-Lösungen bestimmter Konzentration wurde bei zwei extremen Temperaturen (75 und 51°) in **geschlossenen** Gefäßen mit metallischem Silber als Bodenkörper geschüttelt und die rasch entnommene Probe der Lösung analysiert.

Die folgende Tabelle gibt die gewonnenen Versuchsresultate wieder:

Tabelle 36.

Versuchstemperatur	75·5°		51°		
Versuchs-Nummer	1	2	1	2	3
Eingewogene Menge in Grammen	2·0787	1·1651	3·8104	2·9291	6·7859
Darin enthalten Cr_2O_3 Grammen	0·2900	0·1619	0·4665	0·3706	0·8301
Daraus berechnet Cr Gramm	0·1984	0·1108	0·3192	0·3536	0·5687

Versuchstemperatur		75·5°		51°		
Versuchsnummer		1	2	1	2	3
In der Lösung enthalten AgCl		0·2697	0·1499	0·3101	0·2391	0·5554
Daraus berechnet Ag		0·2030	0·1128	0·2334	0·1800	0·4180
Gesamtmenge Cr als $Cr(NO_3)_3$		0·9082	0·5072	1·4510	1·1610	2·6030
$Cr(NO_3)_2$ äquivalent $Cr(NO_3)_3$		0·4794	0·2489	0·5150	0·3971	0·9223
Im Gleichgewicht vorhandene Mengen in Grammen	$AgNO_3$	0·3109	0·1776	0·3675	0·2835	0·6583
	$Cr(NO_3)_3$	0·4333	0·2583	0·9360	0·7639	1·6807
	$Cr(NO_3)_2$	0·3312	0·1840	0·3808	0·2937	0·6820
	H_2O	0·4157	0·2820	1·0559	0·7207	1·8439
In 100 Mol Wasser	Ursprünglich Mol $Cr(NO_3)_3$: a	16·5	13·6	10·3	12·2	11·2
	Mol $AgNO_3$: b	8·12	6·69	3·68	4·18	4·01
$F = \frac{b}{a}$		0·494	0·492	0·357	0·342	0·356

Die Bedeutung der einzelnen Spalten der Tabelle ist ohne weiteres aus den Überschriften ersichtlich, das Prinzip der Berechnung ganz analog dem auf p. 9 dargelegten.

Wie man sieht, geht Silber reichlich in Lösung und zwar mit steigender Temperatur in steigendem Maße, indem das in der letzten Zeile der Tabelle 36 mitgeteilte Verhältnis der Mole $AgNO_3$ zu den ursprünglich vorhandenen Molen $Cr(NO_3)_3$ in 100 Molen H_2O mit steigender Temperatur ansteigt. Während das Verhältnis der Mole $AgNO_3$ zu den ursprünglich vorhandenen $Cr(NO_3)_3$ bei 51° 0·35 ist, beträgt es bei 75·5° 0·49.

Die vorliegende Kombination wäre von diesem Gesichtspunkt aus also sehr geeignet zum Aufbau von elektrolytischen Thermoelementen vom Skinner-Case-Typus.

Wir gingen daher daran, die Kombination elektromotorisch zu untersuchen.

b) Elektromotorische Untersuchung der Kette $Ag|CrNO_3)_3|$ Kohle.

Die nach der bekannten, auf p. 21 beschriebenen Methode gewonnenen Versuchsdaten über die EMK dieser Kette und die Einzelpotentiale der beiden Elektroden bei Verwendung einer reinen 12 Mol $Cr(NO_3)_3$ in 100 Mol Wasser enthaltenden Lösung gibt die folgende Tabelle wieder:

Tabelle 37.[1]

	Temperatur	14°	58°	96°
1.	Kette $^+Ag\|Cr(NO_3)_3\|$ Kohle$^+$	I. Anfangs 0·246 steigend. Wert bis konstant 0·585 II. Anfangspot. 0 = 0·326 Zeit = 20' = 0·599 Zeit = 30' = 0·597	I. 0·313 II. 0·310 III. 0·305 Konst. Endwert	I. 0·340 II. 0·359 Konst. Endwert
2.	Kette ^{2} $^+$Kohle $\|Cr(NO_3)_3\|NE^-$	I. 0·626 II. 0·580 III. 0·607 IV. 0·601 V. 0·612 VI. 0·630 i. M. 0·608	I. 0·650 II. 0·649 i. M. 0·650	I. 0·758 II. 0·759 III. 0·768 IV. 0·848 V. 0·750 i. M. 0·756
3.	$Kohle\|Cr(NO_3)_3$	— 1·168	— 1·210	— 1·316
4.	Kette $^+Ag\|Cr(NO)_3)_3\|$ NE^-	I. 0·040 II. 0·040	I. 0·368 II. 0·370	0·410
5.	$Ag\|Cr(NO_3)$	— 0·60	— 0·929	— 0·970
6.	Aus 3 und 5 berechnet	0·568	0·281	0·346

Besonders verdient hervorgehoben zu werden, daß hier die EMK der beschriebenen Kette anfangs ganz klein ist, bald jedoch ansteigt und einen konstanten Endwert erreicht. Für die

[1] Die römischen Ziffern hier und in Tabelle 38 bedeuten Daten verschiedener Versuchsreihen.

[2] Von den Versuchen der Spalte 2 ab, sind nur die konstanten Endwerte der EMK mitgeteilt.

Messung der Einzelpotentiale wurde erst das Eintreten dieses Konstantwertes abgewartet.

Das Erreichen des konstanten Endwertes erfolgt enorm rasch. So beobachteten wir, während in vorstehenden Versuchen die Kohlenelektrode stets positiv ist, einigemale beim Messen der EMK im Moment des Eintauchens der Elektroden eine entgegengesetzt gerichtete EMK von zirka 0·25 Volt, — also Kohle negativ — die innerhalb weniger Minuten ihr Vorzeichen änderte und die normalen, in obiger Tabelle angeführten Werte erreichte. Je höher die Versuchstemperatur, desto rascher erfolgt dieses Einstellen des konstanten Endwertes der EMK. Dieses eigenartige Verhalten ist jedenfalls, wie wir noch weiter unten ausführen werden, zurückzuführen auf Passivitätserscheinungen der Silberelektrode. Ist diese untersuchte Kette den früher besprochenen analog, müßte, wenn man bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung verwendet, die EMK der Gesamtkette abnehmen und diese Abnahme in erster Linie durch die Abnahme des Reduktionspotentiales an der Kohlenelektrode bedingt sein. Folgende Tabelle gibt die Werte der EMK der besprochenen Kette sowie die Einzelpotentiale bei verschiedenen Temperaturen wieder.

Tabelle 38.[1]

Temperatur	1 Kette $-Ag\,|\,Cr(NO_3)_3\,|\,+Kohle$	2 Kette $+Kohle\,|\,Cr(NO_3)_3\,NE^-$	3 $Kohle\,|\,Cr(NO_3)_3$	4 Kette $+Ag\,|\,Cr\text{-}(NO_3)_3NE$	5 $Ag(CrNO_3)_3$	EMK der Kette ber. a. d. Einzelpot. 3 bis 5
14°	I. 0·140 II. 0·148 III. 0·156 i. M. 0·148	I. 0·608 II. 0·611	— 1·170	I. 0·467 II. 0·470	— 1·029	—0·141
58°	I. 0·239 II. 0·240	I. 0·703 II. 0·710 III. 0·707 i. M. 0·706	— 1·266	I. 0·470 II. 0·460 III. 0·453 i. M. 0·462	— 1·022	0·244
96°	I. 0·237 II. 0·237	I. 0·703 II. 0·709 i. M. 0·706	— 1·266	— 4·468	— 1·028	0·38

[1] Auch hier wurden nur die konstanten Endwerte berücksichtigt. Die verwendete $Cr(NO_3)_3$-Lösung war bei Zimmertemperatur gesättigt.

Wie aus diesen Versuchen deutlich hervorgeht, ist das Verhalten dieser untersuchten Kette wesentlich verschieden von dem der übrigen Ketten. Es bleibt nämlich trotz Sättigung mit Ag das Reduktionspotential (Einzelpotential Kohle|$Cr(NO_3)_3$ Tabelle 38, Spalte 3) praktisch unverändert. Die Abnahme der EMK dieser Kette ist in allererster Linie auf Veränderungen an der Silberelektrode zurückzuführen, die sich dahin äußern, daß das Silber deutlich edler wird.

Dieses letztere Verhalten kann natürlich keinesfalls auf die Anhäufung der Silber-Ionen in der Lösung allein zurückgeführt werden. Wir möchten die beobachteten Versuchsdaten folgendermaßen interpretieren:

Die Kette wirkt zwar primär in der vermuteten, dem Vorgang in den übrigen Elementen vom Skinner-Case-Typus analogen Weise. Allein das bei diesem Vorgang gebildete $Cr(NO_3)_2$ ist so unbeständig, daß es unter Atmosphärendruck, möglicherweise auch unter Sauerstoffaufnahme, zerfällt, so daß keine nennenswerte dauernde Anreicherung an $Cr^{\cdot\cdot}$-Ionen erfolgt. Wir beobachteten, daß bei Sättigung von $Cr(NO_3)_3$ mit Silber in offenem Gefäß[1] Entwicklung von Stickoxyden eintrat. Diese, wie Nitration überhaupt, haben in ganz besonderem Grade die Eigentümlichkeit, Metalle passiv zu machen, und so vermuten wir, daß die Silberelektrode nach Sättigung der Lösung mit Ag je nach der Temperatur verschiedene Passivitätszustände annimmt, also edler wird. Damit würde der Potentialunterschied zwischen den beiden Elektroden geringer und die EMK der gesamten Kette nimmt, wie unsere Versuche es zeigen, deutlich ab.

c) Stromlieferungsversuche

Kurz soll noch bemerkt werden, daß wir die Stromlieferung dieser Kette in größerem Maße (100 cm_3 des Elektrolyten) sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 58° untersuchten. Die Strommengen sind aber so gering, daß sie mit dem Kupfer-

[1] Die analytischen Versuche waren in geschlossenen Gefäßen vorgenommen worden.

voltameter im Gegensatze zu den früheren Fällen nicht nachzuweisen sind, weshalb wir auch auf die Wiedergabe der näheren Resultate verzichten.

5. System $FeCl_3|Cu$.

Wir schüttelten $FeCl_3$-Lösung von bestimmter Konzentration mit feinverteiltem Kupfer bei zwei extremen Temperaturen in gut verschlossenen Gefäßen.

Aus den in folgender Tabelle mitgeteilten Analysen ergibt sich, daß $FeCl_3$ durch Kupfer reduziert wird, Kupfer in Lösung geht, und zwar, wie wir im folgenden sehen, wieder als CuCl.

Tabelle 34.

Temperatur	Eingewogen	Gefundenes Fe_2O_3	Daraus berechnetes $FeCl_3$	Gefundenes Cu	Daraus berechnetes	
					CuCl	$FeCl_2$
14·6°	3·6504	0·5019	1·02	0·1959	0·244	0·312
	3·5429	0·4859	0·987	0·1908	0·237	0·303
75·2°	6·0568	0·7881	1·60	0·3364	0·418	0·614
	4·4011	0·5798	1·18	0·2405	0·299	0·383

Doch ist dieses System zum Aufbau von Ketten im besprochenen Sinne nicht geeignet. Einmal variiert die in Lösung gegangene Menge Cu nur ganz wenig mit der Temperatur, zum zweiten scheidet sich im System neben dem als Bodenkörper vorhandenen metallischen Kupfer noch festes CuCl aus. Es entspricht daher dem in Lösung befindlichen CuCl nicht die daraus berechnete Menge $FeCl_2$, sondern es ist noch mehr $FeCl_3$ zu $FeCl_2$ reduziert worden, als in der letzten Spalte der vorhergehenden Tabelle mitgeteilt wurde; denn auch das als Bodenkörper vorhandene CuCl verdankt seine Entstehung der Reduktion von $FeCl_3$ zu $FeCl_2$.

Diese Erscheinung des Auftretens eines Bodenkörpers beim obigen Reduktionsgleichgewicht macht jedoch diese Kombination wenig geeignet zu Ketten der oben beschriebenen Art. Hingegen bietet das System ein gewisses Interesse, weil

sich ergibt, daß ähnlich, wie schon bei $CrCl_3|Cu$ bemerkt, das schwerlösliche CuCl in den genannten Lösungen eine Löslichkeitserhöhung erfährt. Dies deutet darauf hin, daß in der Lösung ein Doppelsalz, beziehungsweise Komplex-Ionenbildung eingetreten ist. Hierfür spricht auch die folgende beobachtete Erscheinung:

Verdünnt man die Lösung von $FeCl_3$, die mit Kupferpulver gesättigt war und CuCl als Bodenkörper enthielt, mit Wasser, so fällt ein weißes Pulver mit einem bräunlichen Stich aus. Auf einem Tonscherben getrocknet ergaben 0·2300 *g* bei der Analyse folgende Resultate:

0·2332 *g* CuO
0·0087 » Fe_2O_3.

Die gefundene Menge CuO entspricht 0·290 *g* CuCl, was nach Abzug des jedenfalls als Verunreinigung anzusprechenden Fe_2O_3 eine gute Übereinstimmung mit der abgewogenen Menge ergab. Die in einer besonderen Abhandlung mitgeteilten Versuche über die gegenseitige Löslichkeit von CuCl und $FeCl_2$ ergaben nämlich, daß die nicht unmögliche Annahme einer Mischkrystallbildung nicht zutreffend ist.

Zur Kenntnis der aromatischen Ketonsäureester

von

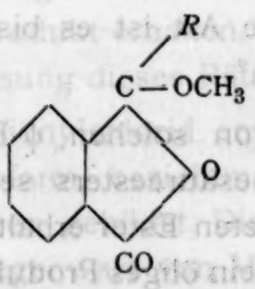
Grete Egerer und Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag

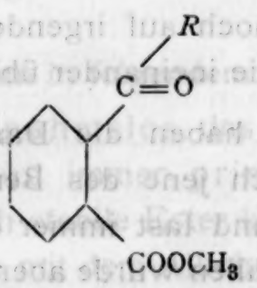
(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Wie der eine von uns gezeigt hat,[1] kommt von den isomeren Estern der Benzoylbenzoesäuren jener Reihe, die mittels Thionylchlorid erhalten wird, die Oxylactonformel, der nach den anderen Darstellungsweisen, namentlich auch aus dem Silbersalz und mittels Säuren und Alkohol erhältlichen Reihe die Ketoformel zu. Erstere Ester sollen als Pseudoester, letztere als normale Ester bezeichnet werden.



Pseudoester.



Normaler Ester.

Bei allen bisher beschriebenen und auch den im nachfolgenden charakterisierten Estern ist der ψ-Ester durch kon-

[1] Monatshefte für Chemie, *28*, 1231 (1907).

zentrierte Schwefelsäure leichter angreifbar und zeigt daher momentan die Farbenreaktion, die der durch Verseifung resultierenden freien Säure zukommt, während der normale Ester sich farblos oder mit einer Eigenfarbe löst und erst nach und nach die Färbung zeigt, die der nicht alkylierten Substanz zukommt.

Diese Regel gilt auch für die Äthylester, von denen Vertreter der ψ-Reihe bisher nicht beschrieben waren.

Die Schmelzpunkte der ψ-Ester sind oftmals höher als jene der normalen Reihe, aber manchmal ist auch das Umgekehrte der Fall und in einzelnen Fällen ist der Schmelzpunkt für beide Isomere gleich hoch. Immer aber gibt ein Gemisch solcher Ester eine beträchtliche Depression des Mischungsschmelzpunktes, wie man auch immer durch die Schwefelsäurereaktion die beiden Formen voneinander unterscheiden kann.

Eine anscheinende Ausnahme von der Regel, daß die ψ-Ester mittels Thionylchlorid erhältlich seien, bildet die Naphtoylbenzoesäure, deren ψ-Ester von Goldschmiedt und Lipschitz[1] wohl mittels Phosphortri- und -pentachlorid, nicht aber mittels Thionylchlorid, das den normalen Ester lieferte, erhalten werden konnte. Wie weiterhin gezeigt werden wird, ist auch diese Ausnahme nicht vorhanden.

Die beiden Reihen von Estern sind außerordentlich beständig; weder durch Erhitzen auf über 360° noch durch Impfen noch auf irgendeine andere Art ist es bis jetzt gelungen, sie ineinander überzuführen.[2]

Wir haben die Darstellung von solchen ψ-Estern und namentlich jene des Benzoylbenzoesäureesters sehr oft ausgeführt und fast immer den erwarteten Ester erhalten; in einzelnen Fällen wurde aber entweder ein öliges Produkt, das sich als ein Gemisch beider Formen erwies und das sehr wenig Neigung zu krystallisieren zeigte, und einige Male ausschließlich der normale Ester erhalten. Wir waren zunächst geneigt,

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1164 (1904).

[2] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *25*, 481 (1904).

dieses abnormale Verlaufen der Reaktion einer anderen Qualität des Thionylchlorids zuzuschreiben, welches ja bekanntlich[1] durch Spuren von Verunreinigungen in seinem Verhalten gegen empfindliche Substanzen sehr beeinflußt wird; aber es ließ sich konstatieren, daß die erwähnte Unregelmäßigkeit bei ein und demselben Thionylchlorid hie und da beobachtet werden konnte, während sie für gewöhnlich ausblieb.

Da auch die Qualität des benutzten Alkohols stets die gleiche war, mußte die Ursache für diese sonderbare Erscheinung in einer ungewollten Variation der Versuchsanordnung gesucht werden.

Nun hat Rainer[2] (der ursprünglich auch mit Thionylchlorid nur den normalen Ester der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure erhalten konnte, als er in üblicher Weise das rohe Säurechlorid mit Alkohol übergoß und $^1/_2$ Stunde lang stehen ließ) den isomeren Ester durch Überschichten der Chloroformlösung des gereinigten Chlorids mit Methylalkohol bekommen. Er erklärt dies durch die Annahme, das an sich stabile Chlorid werde bei Gegenwart von Säuren äußerst rasch in die freie Säure verwandelt, die dann mit dem Alkohol unter dem katalysierenden Einfluß der entstandenen Salzsäure unter Bildung des normalen Esters reagiere. Diese Ansicht ist aber irrig, denn nicht nur kann vollkommen reines, säurefreies Chlorid bei vollkommenem Ausschluß von Wasser anormal reagieren, es wird vielmehr auch in der Regel von stark säurehaltigem Chlorid, das gar nicht weiter gereinigt worden war, das erwartete ϕ-Produkt erhalten.

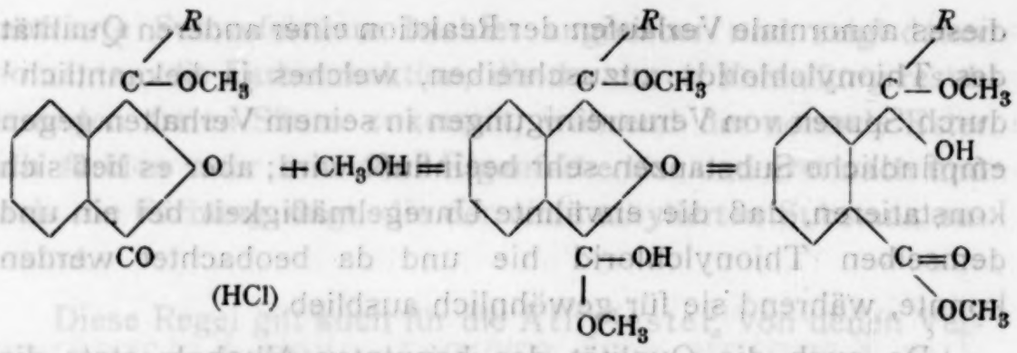
Die Lösung dieses Rätsels liegt nun in folgendem:

Mit Thionylchlorid entsteht ausnahmslos das Chlorid der Pseudoform, beziehungsweise wird immer primär der Pseudoester gebildet. Dieser an sich stabile Ester kann nun aber bei Gegenwart von Mineralsäure mit dem Alkohol weiter reagieren und nach dem Schema

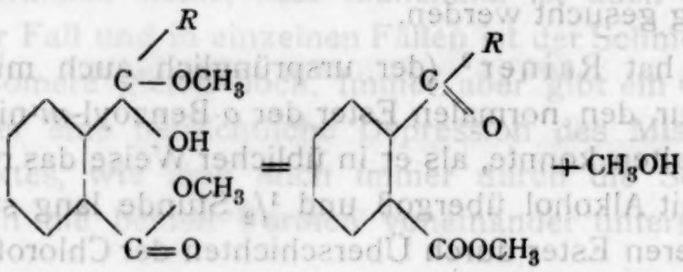
---

[1] Hans Meyer und R. Turnau, Berl. Ber., *42*, 1163 (1909).

[2] Monatshefte für Chemie, *29*, 431 (1908).



zunächst ein labiles Zwischenprodukt und durch Wiederabspaltung von Alkohol



den normalen Ester erzeugen. Je nach der Art der verwendeten Säure erfolgt diese zweite Reaktion rascher oder langsamer. Während man also bei manchen Säuren so gut wie immer den ψ-Ester erhält, muß man bei anderen Säuren und auch Alkoholen dafür sorgen, daß der entstandene Ester möglichst rasch der weiteren Einwirkung des Alkohols und der durch die Reaktion entstandenen Salzsäure entzogen wird. Mit Sicherheit wird dies erreicht, wenn man nach dem Eintragen des (nicht weiter zu reinigenden) Chlorids in den Alkohol sofort Sodalösung zufügt.

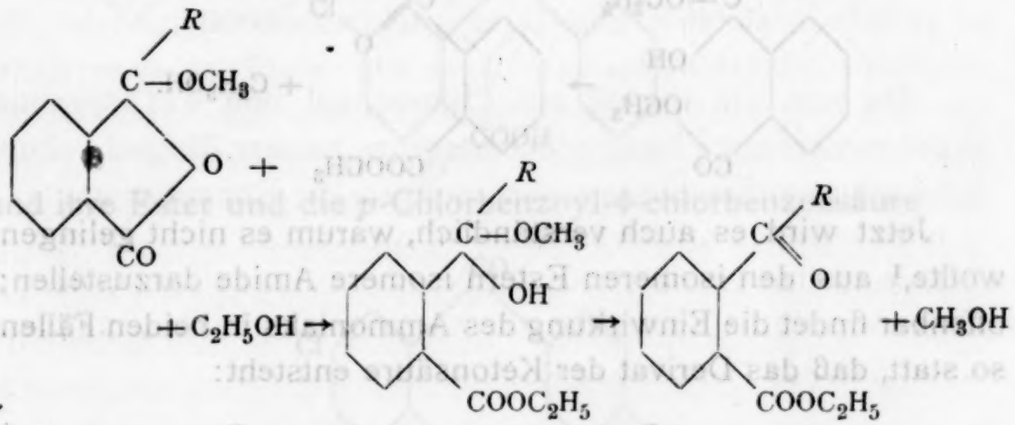
Läßt man dagegen die saure alkoholische Lösung längere Zeit stehen oder erhitzt man sie, so verliert der Ester infolge einer mehr oder weniger großen Beimengung seines Isomeren seine Krystallisationsfähigkeit oder geht eventuell ganz in den normalen über.

Nachdem uns dieser Zusammenhang klar geworden war, haben wir ohne Schwierigkeit die bisher nicht darstellbaren ψ-Ester der Äthylreihe und auch mittels Thionylchlorids den auf diesem Wege von Goldschmiedt und Lipschitz vergeblich gesuchten ψ-Naphtoylbenzoesäuremethylester erhalten können.

Um die Richtigkeit unserer Anschauung zu erweisen, haben wir zunächst versucht, durch Einwirkenlassen von Schwefelsäure und Methylalkohol oder von Salzsäure, respektive Thionylchlorid und Alkohol auf reine ψ-Ester diese Umwandlung zu bewirken. Die Umsetzung erfolgte, unseren Erwartungen entsprechend, leicht und quantitativ. Daß letzteres der Fall ist, kann mittels der empfindlichen Schwefelsäurereaktion, die das Vorhandensein von Spuren der Pseudoform verrät, kontrolliert werden.

Läßt man einen Pseudomethylester mit Äthylalkohol und einem Katalysator reagieren, so wird ebenso quantitativ der normale Äthylester gebildet.

Letztere Reaktion kann aber nicht als Beweis dafür angesehen werden, daß die Addition des Äthylalkohols an die Lactongruppe nach dem Schema:



erfolgt sei, da es ja immerhin möglich, wenn auch durchaus nicht wahrscheinlich wäre, daß durch die Einwirkung des salzsauren Alkohols eine wirkliche Umlagerung des Pseudomethylesters in den normalen Methylester vorausgegangen sei.

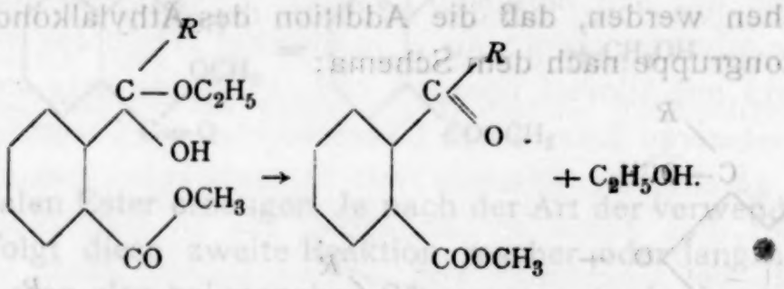
Der normale Methylester wird nämlich auch beim Kochen mit Säuren und Äthylalkohol alkoholytisch in sein Homologon verwandelt, eine Erscheinung, die ja schon oftmals beobachtet worden ist.[1]

Während sich also die beiden Methylester Äthylalkohol gegenüber gleich verhalten, indem sie zur vollständigen Über-

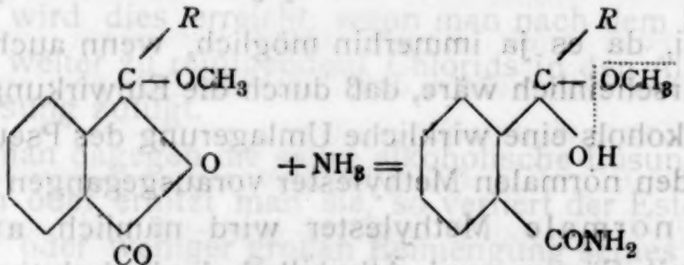
[1] Z. B. Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *27*, 1087 (1906). — Allerdings scheint bisher Alkoholyse nur unter dem katalysierenden Einflusse von Hydroxylionen beobachtet worden zu sein.

führung in den normalen Äthylester beide nur kurze Zeit verbrauchen, ist zur Umwandlung des normalen Äthylesters in den Methylester im Falle der Benzoylbenzoesäure 50stündiges Kochen notwendig, der ψ-Ester wird aber auch hier schon durch kurzes Erhitzen mit Methylalkohol vollständig in den normalen Methylester verwandelt.

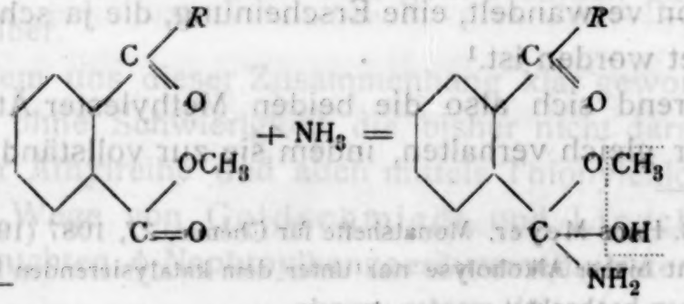
Man darf darin einen Beweis für unsere Theorie des Vorganges erblicken; denn, während im ersteren Falle der normale Äthylester durch Massenwirkung das an der Carboxylgruppe fester als das Methyl haftende Äthyl naturgemäß nur langsam gegen Methyl austauscht, wird das an die Oxylactonform addierte Alkoholmolekül momentan die Abspaltung von Äthylalkohol bewirken:



Jetzt wird es auch verständlich, warum es nicht gelingen wollte,[1] aus den isomeren Estern isomere Amide darzustellen; offenbar findet die Einwirkung des Ammoniaks in beiden Fällen so statt, daß das Derivat der Ketonsäure entsteht:



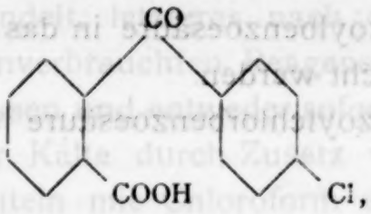
und



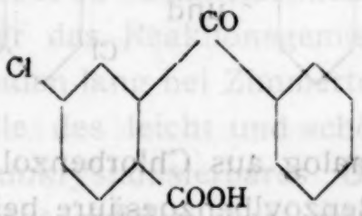
[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *25*, 1183 (1904).

Wir haben die Darstellbarkeit der ϕ-Ester und ihre Überführbarkeit in die normalen Ester der Methyl- und Äthylreihe an zahlreichen Beispielen erprobt und bei dieser Gelegenheit auch einige neue Benzoylbenzoesäuren und ihre Derivate bereitet.

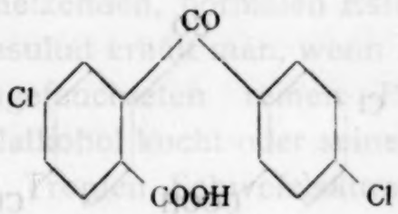
Es sind dies vor allem die Ester der *p*-Chlorbenzoylbenzoesäure



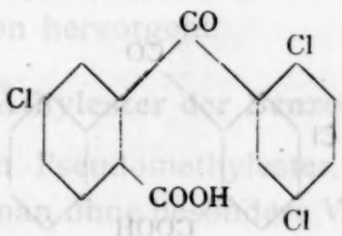
die Benzoyl-4-chlorbenzoesäure



und ihre Ester und die *p*-Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure



sowie die *o,m*-Dichlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure



und ihre Derivate.

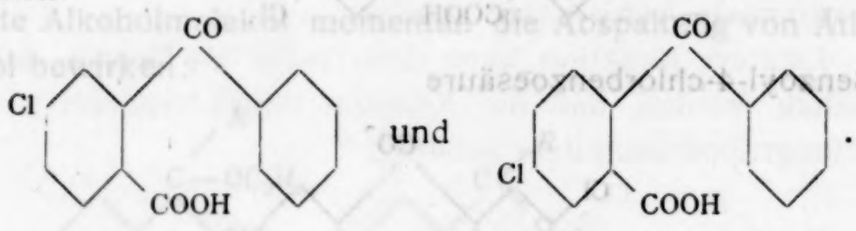
Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der letzteren Säuren diente das Einwirkungsprodukt von Hypochloriten auf Phtalsäure, das Auerbach[1] zuerst erhalten hat und das nach Beilstein wahrscheinlich die 3-Chlorphtalsäure sein soll.

[1] Chemikerzeitung, *25*, 407 (1880).

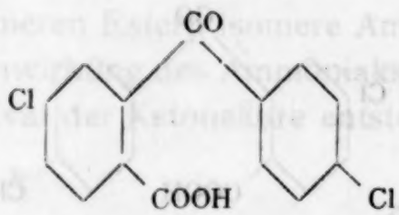
Wir konnten beweisen, daß dieses Produkt entgegen den Literaturangaben als 4-Chlorphtalsäure anzusprechen ist, und haben die Darstellungsweise verbessert sowie ungenaue Angaben über die Eigenschaften der Säure und ihres Anhydrids richtigstellen können.

Der Konstitutionsbeweis für die Säure konnte leicht durch Kondensieren derselben mit Benzol und Überführen der so erhaltenen Chlorbenzoylbenzoesäure in das zugehörige β-Chloranthrachinon erbracht werden.

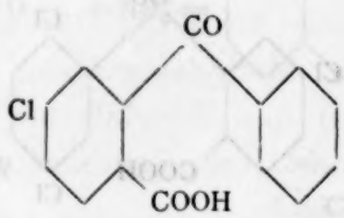
Für die Benzoylchlorbenzoesäure sind zwei Formeln möglich:



Da nun die analog aus Chlorbenzol und 4-Chlorphtalsäure entstehende Benzoylbenzoesäure bei der Ringschließung 2,6-Dichloranthrachinon liefert, muß sie die Konstitution



besitzen und der Benzoylchlorbenzoesäure ist die Formel



zuzuerteilen.

Daß sich Phtalsäureanhydrid mit Dichlorbenzol kondensieren läßt, ist bemerkenswert und unerwartet; ist doch das ebenfalls negative Nitrobenzol einer solchen Reaktion nicht zugänglich. Noch bemerkenswerter aber ist, daß die chlorsubstituierten Phtalsäureanhydride noch wesentlich leichter mit

Chlorbenzol und Dichlorbenzol reagieren als das nicht substituierte Anhydrid.

Überführung des Benzoylbenzoesäure-ψ-methylesters in den normalen Methylester.

Wird Benzoylbenzoesäure mittels Thionylchlorid in das Säurechlorid verwandelt, letzteres nach dem Entfernen der Hauptmenge des unverbrauchten Reagens unter Kühlung in Methylalkohol gegossen und entweder sofort oder nach kurzem Stehenlassen in der Kälte durch Zusatz von überschüssiger Soda und Ausschütteln mit Chloroform extrahiert, so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute den von einem von uns zuerst dargestellten, bei 80° schmelzenden Pseudoester.

Kocht man aber das Reaktionsgemisch kurze Zeit oder läßt man einige Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man an Stelle des leicht und schön krystallisierenden Pseudoesters ein unkrystallisierbares Öl oder, wenn die Reaktion weiter fortgeschritten war, eine nach einiger Zeit erstarrende Masse, die sich durch Umkrystallisieren in den reinen, niedrigschmelzenden, normalen Ester verwandeln läßt.

Das gleiche Resultat erhält man, wenn man den mit etwas Thionylchlorid angefeuchteten reinen Pseudoester einige Minuten mit Methylalkohol kocht oder seine Lösung in Methylalkohol mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt und zum Sieden bringt. Der entstandene normale Ester ist vollkommen rein, wie aus Schmelzpunkt (52), Mischungsschmelzpunkt und Schwefelsäurereaktion hervorgeht.

Die isomeren Äthylester der Benzoylbenzoesäure.

Gegenüber dem Pseudomethylester, dessen Darstellung auch gelingt, wenn man ohne besondere Vorsicht arbeitet, zeigt der homologe Ester eine viel größere Neigung, sich in den normalen Ester umzuwandeln, so daß es uns erst nach längerem Bemühen gelang, ihn in reinem Zustand zu erhalten.

Man hat also zu seiner Darstellung das möglichst von überschüssigem Thionylchlorid befreite Benzoylbenzoesäurechlorid unter Kühlung in absolutem Alkohol, von dem man einen großen Überschuß nimmt, einzutragen und sofort mit

gekühlter Sodalösung zu übersättigen. Die weitere Aufarbeitung bildet dann keine Schwierigkeiten.

Der Pseudoäthylester ähnelt in seinen Löslichkeitsverhältnissen und in seiner Neigung, übersättigte, beziehungsweise überschmolzene Lösungen zu bilden, den anderen bekannten Estern dieser Gruppe. Aus Petroläther läßt er sich in schönen glänzenden Krystallen (dreiseitigen Täfelchen) erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 51 bis 53°.

Die Analyse lieferte die erwartete Äthoxylzahl.

0·2641 *g* gaben 0·2395 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O.....	17·7	17·4

Der normale Benzoylbenzoesäureäthylester, der schon in der Literatur beschrieben ist,[1] wurde mit allen ihm zugeschriebenen Eigenschaften durch Behandeln des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl aus dem Kaliumsalz mit Dimethylsulfat, aus der Säure mit Schwefelsäure und Alkohol und mittels Diazomethan erhalten. Er krystallisiert nach den Messungen des Herrn Thoma in rhombischen Tafeln.

Achsenverhältnis: $a : b : c = 1·9725 : 1 : 1·2167$.

Beobachtete Flächen

$$b = 010,$$
$$m = 110,$$
$$n = 011.$$

Gemessene Winkel:

$$m : b = 26° 53',$$
$$n : b = 39° 26'.$$

Den Habitus der Krystalle zeigt Fig. 1.

Außerdem entsteht er sehr leicht und ganz rein, wenn man nach dem Eintragen des Benzoylbenzoesäurechlorids in den Äthylalkohol noch einige Zeit stehen läßt oder ganz kurze Zeit hindurch kocht.

---

[1] Plaskuda, Berl. Ber., *7*, 987 (1874).

Während der Pseudoester mit Schwefelsäure die zitronengelbe Färbung gibt, die auch die freie Säure liefert, löst sich der normale Ester farblos auf und wird nur langsam verseift, wobei dann natürlich auch die Gelbfärbung sich einstellt.

Überführung der beiden Benzoylbenzoesäuremethylester in den normalen Äthylester.

Kocht man einen der isomeren Methylester einige Zeit lang mit Äthylalkohol und etwas Thionylchlorid oder konzentrierter Schwefelsäure, so wird er vollständig in den normalen Äthylester umgewandelt. Die Reaktionsdauer ist für den Pseudoester wenige Minuten, für den normalen Ester wenige Stunden; nach achtstündigem Erhitzen kann man jedenfalls sicher sein, auch größere Mengen des normalen Methylesters vollkommen umgelagert zu haben. Dies festgestellt zu haben ist für das Folgende von Wichtigkeit.

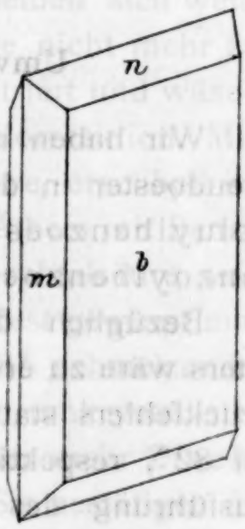


Fig. 1.

Umlagerung der isomeren Äthylester der Benzoylbenzoesäure in den normalen Methylester.

Während der Pseudoäthylester beim Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure oder Thionylchlorid sehr rasch, jedenfalls aber vor Ablauf von 8 Stunden vollständig in den normalen Methylester umgewandelt wird, ist der normale Äthylester nach dieser Zeit noch nicht weitgehend verändert, was sich aus dem nicht wesentlich modifizierten Schmelzpunkt, der durch Zusatz von Äthylester nicht stark herabgedrückt wird, ersichtlich ist.

Erst nach 50stündigem Kochen ist auch hier die Umwandlung vollendet.

Der Ester schmilzt nunmehr bei 52° und gibt, mit der gleichen Menge Äthylester gemischt, eine Depression von 10°.

Dieser letzte Versuch zeigt mit Sicherheit, daß dem Austausch der Alkylgruppen nicht eine Umlagerung des Pseudo-

äthylesters in den normalen vorangegangen sein kann, denn, wie oben gezeigt wurde, verläuft die Umwandlung des Pseudoäthylesters in den normalen Methylester mindestens sechs- bis siebenmal so rasch als die Methanolyse des normalen Äthylesters.

Daraus folgt die Richtigkeit der von uns aufgestellten Theorie, daß die Bildung der normalen Ester bei der Thionylchloridreaktion nicht durch eine Instabilität des Chlorids oder der Pseudoester, sondern durch die von den Wasserstoffionen katalysierte Anlagerung von Alkohol an die Lactonbindung und Wiederabspaltung eines Moleküls Alkohol vom Methankohlenstoff bedingt sei.

Umwandlung anderer Pseudoester.

Wir haben noch eine Anzahl anderer bereits bekannter Pseudoester in der beschriebenen Weise umgelagert, so den Toluylbenzoesäure-ψ-methylester und den Methoxybenzoylbenzoesäure-ψ-methylester.

Bezüglich des normalen Methoxybenzoylbenzoesäureesters wäre zu erwähnen, daß sein Schmelzpunkt infolge eines Druckfehlers statt mit 83° mit 63° angegeben ist.[1] Die beiden bei 82°, respektive 83° schmelzenden Ester zeigen bei der Ausführung des Mischungsschmelzpunktes eine Depression von 20°.

Darstellung des ψ-Methylesters der Naphtoylbenzoesäure.

Das auffallende Verhalten der Naphtoylbenzoesäure, aus der Goldschmiedt und Lipschitz seinerzeit mittels Thionylchlorid nur den normalen Ester erhalten hatten, ist jetzt durch die Empfindlichkeit des Pseudoesters gegen esterifizierende Mittel aufgeklärt. Wenn man mit der nötigen Vorsicht und Raschheit arbeitet, so erhält man ohne Schwierigkeit den bei 134° schmelzenden, von den genannten Forschern auf anderem Wege erhaltenen Ester, der durch kurzes Digerieren mit

[1] Hans Meyer und Turnau, Monatshefte für Chemie, *30*, 486 (1909).

Methylalkohol und Schwefelsäure oder Thionylchlorid quantitativ in den normalen Ester übergeführt werden konnte.

Die Naphtoylbenzoesäure selbst haben wir nach dem vorzüglichen Verfahren von Heller[1] dargestellt.

Über die Chlorphtalsäure von Auerbach.

Vor mehr als 30 Jahren hat Auerbach[2] in einer kurzen Mitteilung die Darstellung einer Monochlorphtalsäure durch Einwirkenlassen von Chlor auf alkalische Phtalatlösungen beschrieben. Man löst die Phtalsäure in überschüssigem Alkali auf und leitet in der Kälte mehrere Stunden lang einen starken Chlorstrom hindurch. Nach kurzer Zeit scheiden sich weiße Krystalle aus und, wenn dieselben an Menge nicht mehr zunehmen, unterbricht man den Chlorstrom, filtriert und wäscht die Krystalle bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Man zersetzt das Salz mit verdünnter Schwefelsäure, erschöpft mit Äther und kocht nach dem Verdunsten des Äthers mit Benzol aus, welches aber nur einen Teil der Chlorphtalsäure vom Schmelzpunkt 149 bis 150° aufnimmt. Den Rest gewinnt man durch Destillieren, wobei ein bei 140 bis 143° schmelzendes Anhydrid entstehen soll, das aus Chloroform umkrystallisiert wird. Soweit Auerbach. Seither haben sich nur mehr Zincke und Schmidt[3] mit dieser Säure beschäftigt. Sie bestätigen die Angaben Auerbach's, finden aber für die Säure den Schmelzpunkt bei 158° und den des Anhydrids bei 148°.

Mit dieser Beschreibung stimmt aber weder jene für die 3- noch jene für die 4-Chlorphtalsäure überein, die auf anderem Wege schon erhalten worden sind.[4]

Die 3-Chlorphtalsäure schmilzt bei 184°, ihr Anhydrid siedet bei 313°; die 4-Chlorphtalsäure schmilzt bei 150°, ihr Anhydrid siedet bei 297°. Das Anhydrid der ersteren Säure schmilzt bei 122°, das der letzteren bei 98°.

---

[1] Berl. Ber., *41*, 3631 (1908).

[2] Chemikerzeitung, *25*, 407 (1880).

[3] Th. Zincke und W. Schmidt, Berl. Ber., *27*, 741 (1894).

[4] Villiger, Berl. Ber., *42*, 3532 (1909).

Mit einer dieser beiden Säuren müßte die Auerbach'sche Substanz identisch sein; Beilstein und M. M. Richter teilen ihr unter Vorbehalt die Formel der 3-Chlorphtalsäure zu.

Wir haben zunächst die Versuche von Auerbach wiederholt und die Ausbeute sehr dadurch verbessert, daß wir in das Filtrat von der ersten Fällung auf Zusatz weiterer Kalimengen von neuem Chlor einleiteten und das Waschen der ausgeschiedenen sauren Salze tunlich einschränkten, da sich sonst ein großer Teil des Niederschlages wieder löst. Da sich auch uns die Extraktion des mit Äther erhaltenen Rohproduktes mit Benzol als nicht expeditiv erwies, haben wir mit heißem Chloroform erschöpfend behandelt und dadurch die unverändert gebliebene Phtalsäure abgetrennt. Der Chloroformrückstand wurde geschmolzen, vom ausgeschiedenen Wasser getrennt und fraktioniert destilliert, erwies sich aber als fast konstant bei 290 bis 295° siedend. Das im Kühlrohr erstarrte Destillat bildet eine rein weiße, krystallinische Masse. Es wurde nochmals destilliert und ging ganz unzersetzt bei 291 bis 295° über. Das Destillat schmolz nach dem Erstarren bei 80 bis 85°. Die Chlorbestimmung ergab nahezu stimmenden Wert.

0·0985 *g* lieferten 0·0907 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	20·1	19·5

Bei der Titration wurde ebenfalls die erwartete Zahl erhalten.

0·2765 *g* verbrauchten 30·3 cm^3 $n/_{10}$ Lauge. Berechnet 30·3 cm^3.

Krystallisiert man das Anhydrid aus ganz reinem wasser- und alkoholfreiem Äther um, so steigt der Schmelzpunkt auf 90 bis 94° und bleibt dann konstant. Die Titration zeigt den erwarteten Wert.

0·3475 g verbrauchten 38·3 cm^3 $n/_{10}$ Lauge. Berechnet 38·0 cm^3.

Beim Liegen an der Luft nimmt das Anhydrid nur sehr langsam Wasser auf und ändert auch seinen Schmelzpunkt

nicht. Krystallisiert man es aber aus nicht getrocknetem Äther um, so steigt der Schmelzpunkt rasch auf den der Säure.[1] Dieses Verhalten erklärt, wie so dem Anhydrid irrtümlich der hohe Schmelzpunkt erteilt wurde.

Das in üblicher Weise aus dem Anhydrid mit Ammoniak erhaltene Imid siedet unzersetzt bei 325° und schmilzt bei 211°, so wie das von Rée[2] beschriebene 4-Chlorphtalimid. Daß die Auerbach'sche Säure wirklich die 4-Chlorphtalsäure ist, wie dies aus der Übereinstimmung der Konstanten hervorgeht, geht mit Sicherheit aus der weiter unten beschriebenen Überführung in β-Chloranthrachinon hervor.

Benzoyl-4-Chlorbenzoesäure.

30 *g* Chlorphtalsäureanhydrid wurden in 400 *g* Benzol gelöst und partienweise 50 *g* fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Dieser Überschuß an Aluminiumchlorid ist hier wie bei allen anderen Kondensationen, die zu chlorierten Benzoylbenzoesäuren führen sollen, zur Erzielung einer guten Ausbeute notwendig. Nach dreistündigem Kochen wurde die entstandene Säure in üblicher Weise isoliert, durch zweimaliges Auskochen mit Wasser, in dem sie übrigens auch etwas löslich ist, von unveränderter Chlorphtalsäure befreit und aus Xylol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der durch wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren gereinigten Substanz liegt ebenso wie jener einer Säure, die aus ihrem Ester durch Verseifen regeneriert worden war, bei 180·5°.

Die Analyse ergab:

0·3374 *g* lieferten 0·1810 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	13·3	13·6

[1] Auf diese Beobachtung soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Hans Meyer und Schlegel zurückgekommen werden.

[2] Annalen, *233*, 238 (1886).

Überführung der Benzoylchlorbenzoesäure in β-Chloranthrachinon.

1 *g* Chlorbenzoylbenzoesäure wurde in 20 *g* konzentrierter Schwefelsäure gelöst und ½ Stunde lang auf 140° erhitzt, wobei die anfangs rotgelbe Farbe der Lösung in Dunkelrot überging. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, filtriert, der Rückstand wiederholt mit Lauge ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert. Er bildet dann gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 205 bis 206°. Rée fand[1] für β-Chloranthrachinon den Schmelzpunkt 204°. Man kann dieses Chloranthrachinon auch rascher und in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man das Benzoylchlorbenzoylchlorid trocken erhitzt. Das Anthrachinon sublimiert dann in schönen langen Nadeln.

Wir haben, um auf diese Weise das Chloranthrachinon darzustellen, das Benzoylchlorbenzoylchlorid in reinem Zustand dargestellt. Es bildet, aus Petroläther umkrystallisiert, schöne, zu Drusen vereinigte lange Nadeln vom Schmelzpunkt 114 bis 117°.

Pseudomethylester. Aus dem oben beschriebenen reinen Chlorid der Benzoylchlorbenzoesäure erhalten, bildet der Ester, aus Petroläther umkrystallisiert, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 68·5 bis 69·5°.

0·1644 *g* gaben bei der Methoxylbestimmung 0·1410 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	11·3	11·3

Normaler Methylester. Mittels Schwefelsäure und Methylalkohol und durch Umlagerung des Pseudoesters erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther lag der Schmelzpunkt konstant bei 102 bis 104°.

0·2997 *g* lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·2485 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	11·0	11·3

[1] Annalen, *233*, 240 (1886).

Die von Herrn Thoma ausgeführte krystallographische Untersuchung ergab Folgendes: »Krystallsystem: monoklin.

Achsenverhältnis: $a : b : c = 1 \cdot 8252 : 1 : 0 \cdot 6078$.

$\beta = 76° 59' 40''$.

Beobachtete Flächen:

$a = 100$,
$b = 010$,
$m = 110$,
$u = 011$,
$v = \bar{1}01$,

außerdem ein Querdoma $h\,o\,l$ und eine in der Zone $(u\,b)$ liegende Pyramide, beide Flächen gerundet und nicht meßbar.

Gemessene Winkel:

$u : u' = 61° 16'$,
$u : v = 46° 41'$,
$u : m = 57° 23'$,
$m : b = 29° 21'$.

Die Fläche (100) findet sich nur an wenigen Krystallen. Der gewöhnliche Habitus der Substanz wird durch Fig. 2 angegeben.«

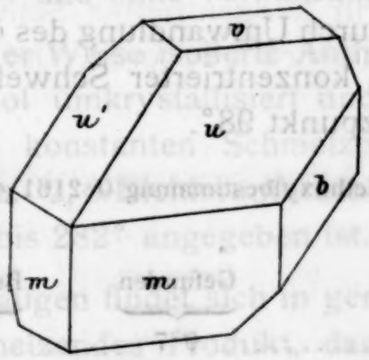


Fig. 2.

Verseifung des Esters. $1^1/_2\,g$ des Esters wurden mit $5\,g$ Ätzkali, $10\,g$ Wasser und $50\,g$ Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, dann in Wasser gegossen, die entstandene Säure unter Abkühlen mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und aus Chloroform umkrystallisiert. Sie zeigte den Schmelzpunkt 180·5° und war, wie der Pseudoester, in konzentrierter Schwefelsäure mit zitronengelber Farbe löslich.

Kondensation der 4-Chlorphtalsäure mit Chlorbenzol.

Zum guten Gelingen der Kondensation war es auch hier notwendig, einen beträchtlichen Überschuß von Aluminiumchlorid anzuwenden. Die siedende Lösung von 30 *g* Chlorphtalsäureanhydrid in 400 *g* Chlorbenzol wurde nach und nach mit 75 *g* fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und 3 Stunden lang gekocht.

Die in üblicher Weise isolierte Benzoylbenzoesäure wird am besten aus Xylol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der reinsten Säure, wie man sie auch durch Verseifen ihrer Ester erhält, liegt bei 195·5°.

0·2345 *g* gaben 0·21 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	22·2	22·2

Mit Thionylchlorid liefert die Säure ein schön krystallisierendes Chlorid, das aus Petroläther in Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 120° erhalten wird.

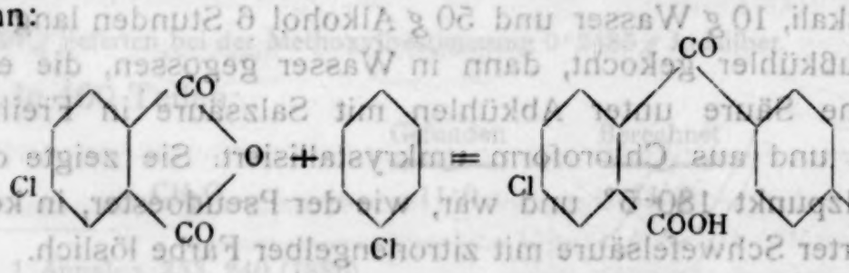
Der Pseudomethylester konnte bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden. Der normale Methylester, mittels Schwefelsäure und durch Umwandlung des ψ-Esters dargestellt, löst sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure und bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 98°.

0·2930 *g* gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2161 *g* Jodsilber.

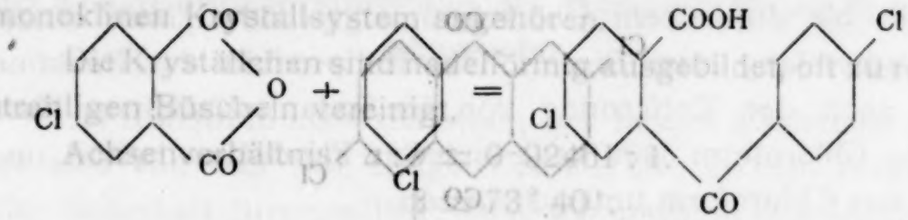
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	9·7	10·0

Die Konstitution der Säure ist nicht von Anfang an eindeutig, da die Kondensation nach zwei Richtungen verlaufen kann:



und



Jedenfalls entsteht aber nur die eine der beiden möglichen Ketonsäuren in größerer Menge, da beim Fraktionieren außer noch unveränderter Chlorphtalsäure nur die oben erwähnte Substanz isoliert werden konnte und bei der Anthrachinonbildung aus dem Rohprodukt sogleich ein fast reines, einheitliches Kondensationsprodukt entsteht.

Darstellung des Dichloranthrachinons aus *p*-Chlorbenzoylchlorbenzoesäure.

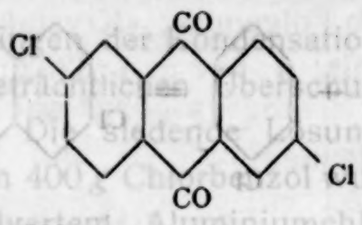
Die Wasserabspaltung aus der Benzoylbenzoesäure verläuft bei halbstündigem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure fast quantitativ und ohne Verharzung.

Das in bekannter Weise isolierte Anthrachinon wurde aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert und bildet dann schöne gelbe Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 278°. Es ist identisch mit dem 2, 6-Dichloranthrachinon, für das der Schmelzpunkt 280 bis 282° angegeben ist.

In den Mutterlaugen findet sich in geringer Menge ein bei 206 bis 225° schmelzendes Produkt, das 2, 7-Dichloranthrachinon enthalten könnte, welches leichter löslich ist als das 2, 6-Derivat und bei 208 bis 210° schmilzt. Zu einer näheren Untersuchung war die Menge des Produktes zu gering.

Es entsteht also bei dieser Kondensation fast ausschließlich 2, 6-Dichloranthrachinon und damit ist die Konstitution der Chlorbenzoylchlorbenzoesäure und die der Benzoylchlorbenzoesäure, wie schon weiter oben ausgeführt wurde, eindeutig bewiesen.

Die Analyse des 2,6-Dichloranthrachinons



ergab den erwarteten Wert.

0·1537 *g* lieferten 0·1568 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	25·7	25·6

Ester der *p*-Chlorbenzoylbenzoesäure.

Die zu der Darstellung der Ester notwendige Säure wurde ohne Schwierigkeit nach den Angaben des D. R. P. 75288 gewonnen.

Pseudomethylester. Dieser Ester wurde in der beschriebenen Weise durch vorsichtiges Umsetzen des Chlorids mit Methylalkohol erhalten. Er bildet, aus Petroläther, hübsche Krystalle, die sich in konzentrierter Schwefelsäure wie die freie Säure mit hellgelber Farbe lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 101 bis 102·5°.

0·2256 *g* lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·1858 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O.....	10·9	11·3

Normaler Methylester. Durch Einwirkung von Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure auf die Säure gewonnen. Schmelzpunkt 109 bis 110°.

Derselbe Ester entsteht, wenn man den Pseudoester 20 Minuten lang mit etwas Thionylchlorid und Methylalkohol kocht. Der Mischungsschmelzpunkt beider Ester zeigt eine Depression von 25°. Der normale Ester löst sich farblos in Schwefelsäure. Aus Petroläther erhält man gut ausgebildete

Krystalle, die nach den Messungen des Herrn Thoma dem monoklinen Krystallsystem angehören.

Die Kryställchen sind nadelförmig ausgebildet, oft zu radialstrahligen Büscheln vereinigt.

Achsenverhältnis: $a : b = 0{\cdot}92461 : 1.$

$\beta = 73° 40'.$

Das Verhältnis $b : c$ ist aus den vorhandenen Flächen nicht bestimmbar.

Beobachtete Flächen:

$m = 110,$

$a = 100,$

$c = 001.$

Gemessene Winkel:

$a : m = 41° 35',$

$a : c = 73° 40',$

$m : c = 79° 50'.$

Methoxylbestimmung:

0·2248 *g* lieferten 0·1844 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	11·84	11·3

Normaler Äthylester. Aus beiden Methylestern mittels Schwefelsäure und Äthylalkohol. Schmelzpunkt 88°. In Schwefelsäure farblos löslich. Die Substanz ist anscheinend monoklin.

0·2153 *g* lieferten 0·1662 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
C_2H_5O	14·8	15·6

Kondensation der Phtalsäure mit Dichlorbenzol.

Man kann bei dieser Kondensation entweder geschmolzenes Dichlorbenzol oder Nitrobenzol als Verdünnungsmittel

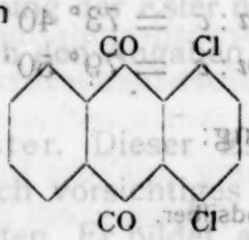
nehmen. Das Aluminiumchlorid wird zweckmäßig in zweieinhalb- bis dreifachem Überschuß angewendet. Man erhitzt 4 Stunden lang zum Sieden. Das Rohprodukt der Reaktion wird nach der Entfernung von in Soda unlöslichem Harz mittels Chloroform von unveränderter Phtalsäure befreit und auch aus Chloroform umkrystallisiert.

Die reine Säure krystallisiert in sternförmig gruppierten Nädelchen vom Schmelzpunkt 167·5 bis 168·5°.

0·3005 *g* der Säure neutralisierten 18·7 *cm*³ Lauge vom Index 0·0542893.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	296	296

Erhitzt man sie mit konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 140 bis 150°, so wird sie in guter Ausbeute in das von Ullmann und Billig[1] beschriebene 1,4-Dichloranthrachinon



vom Schmelzpunkte 187·5 bis 188° verwandelt.

Kondensation der 4-Chlorphtalsäure mit Paradichlorbenzol.

Angewendet wurden auf je 25 *g* Chlorphtalsäureanhydrid 250 *g* Dichlorbenzol und 55 *g* Aluminiumchlorid. Zur Reinigung empfiehlt sich auch hier die Anwendung von Chloroform. Die Trichlorbenzoylbenzoesäure schmilzt bei 157 bis 160°.

Von dieser Säure konnte nur der Pseudomethylester krystallisiert erhalten werden. Er schmilzt bei 115 bis 120°.

Das 1,4,7-Trichloranthrachinon wird aus der Säure beim $1^1/_2$stündigen Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 150° in sehr guter Ausbeute erhalten. Grüngelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt 237°, wie in der Literatur[2] angegeben.

---

[1] Annalen, *381*, 15 (1911).

[2] D. R. P. 214714.

Zur Konstitutionsbestimmung der isomeren Benzoylbenzoesäureester.

Die Konstitutionsbestimmung der beiden Esterreihen hat der eine von uns[1] vor einiger Zeit auf chemischem Wege mit aller Sicherheit durchgeführt; immerhin erschien es wünschenswert, auch auf physikalischem Wege eine Bestätigung dieser Beweisführung zu erlangen.

Dies ist nun in zufriedenstellender Weise durch Bestimmung der Molekularrefraktionen der beiden Methylester gelungen.

Wie Eykman[2] gefunden hat, zeigen beide Modifikationen des Benzophenons eine beträchtliche Exaltation, die nach den neueren bestätigenden Messungen von Auwers und Eisenlohr[3] für die *D*-Linie

bei der stabilen Form +1·09,
bei der labilen Form +0·91

für Zimmertemperatur beträgt.

Es war daher zu erwarten, daß die normalen Benzoylbenzoesäureester als Benzophenonderivate eine ähnliche Exaltation zeigen, die Pseudoester dagegen die der Oxylactonform entsprechenden Werte geben würden.

Das ist nun tatsächlich der Fall, und die Übereinstimmung der berechneten und der gefundenen Werte ist eine überraschend gute. Für die Benzoylbenzoesäure selbst läßt sich vorläufig aus den gefundenen Zahlen nichts Endgültiges sagen. Wir verschieben die Diskussion hierüber auf später und begnügen uns vorläufig damit, die erhaltenen Zahlen mitzuteilen, welche sehr zugunsten der Oxylactonformel sprechen. Der Rechnung wurden die Eisenlohr'schen Konstanten[4] zugrunde gelegt.[5] Die Bestimmungen wurden mit zirka zehnprozentigen Benzollösungen

---

[1] Monatshefte für Chemie, *28*, 1231 (1907).

[2] Rec., *14*, 189 (1895).

[3] J. pr. (2), *84*, 69 (1911).

[4] Z. phys., *75*, 585 (1910).

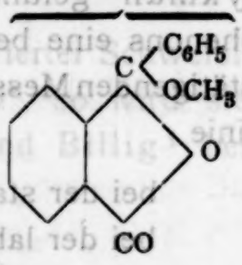
[5] Für die Berechnung des Exaltationswertes diente das Mittel der von Auwers und Eisenlohr gefundenen Zahlen.

ausgeführt und auf die *D*-Linie des Natriums bezogen. Für das Benzol, welches für die ersten Versuche diente, wurde gefunden:

$$\alpha = 37° 56',$$
$$n = 1{\cdot}49989,$$
$$d_{C_6H_6} = 0{\cdot}87522 \text{ bei } t = 22{\cdot}8°.$$

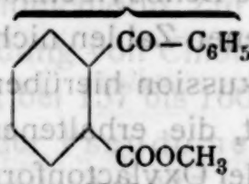
Benzoylbenzoesäure-ϕ-methylester.

$$\alpha = 36° 51' \text{ bei } t = 22{\cdot}8°,$$
$$d_{\text{Lösung}} = 0{\cdot}90075,$$
$$p_{\text{Ester}} = 9{\cdot}706,$$
$$p_{\text{Benzol}} = 90{\cdot}294.$$

	Gefunden	Berechnet für 
M. R.	65·40	65·37

Benzoylbenzoesäure-*n*-methylester.

$$\alpha = 37° 6' \text{ bei } t = 23{\cdot}8°,$$
$$n = 1{\cdot}50457,$$
$$d_{\text{Lösung}} = 0{\cdot}89446,$$
$$p_{\text{Ester}} = 9{\cdot}3812,$$
$$p_{\text{Benzol}} = 90{\cdot}7188.$$

	Gefunden	Berechnet für 
M. R.	67·98	68·33

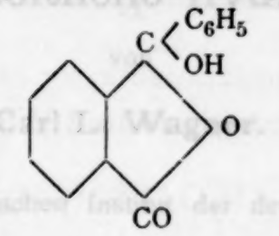
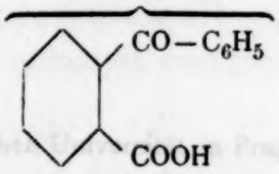
Benzoylbenzoesäure.

Bei der Untersuchung der freien Säure gelangt eine andere Benzolprobe zur Verwendung, welche nachfolgende Konstanten hatte:

$$\alpha = 37° 57' \text{ bis } t = 22{\cdot}2°,$$
$$n = 1{\cdot}49979,$$
$$d_{\text{Benzol}} = 0{\cdot}87522.$$

Die Säure ergab:

$$\alpha = 37° 23',$$
$$d_{\text{Lösung}} = 0{\cdot}88663,$$
$$p_{\text{Säure}} = 3{\cdot}861,$$
$$p_{C_6H_6} = 96{\cdot}139.$$

	Gefunden	Berechnet für 	Berechnet für 
M. R.	61·13	60·63	63·46

Herrn Prof. Dr. V. Rothmund, mit dessen freundlicher Unterstützung die spektrochemischen Untersuchungen ausgeführt wurden, und Herrn Assistenten Thoma, der die krystallographischen Messungen ausgeführt hat, schulden wir hiefür besten Dank.

Herrn Prof. Dr. V. Rothmund, mit dessen freundlicher Unterstützung die spektrochemischen Untersuchungen ausgeführt wurden, und Herrn Assistenten Thomas der die krystallographischen Messungen ausgeführt hat, schulden wir hierfür besten Dank.

Über zeitliche Hydrolyse

von

Carl L. Wagner.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der deutschen Universität in Prag.

(Mit 6 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Einleitung.

Hydrolyse kommt bekanntlich dadurch zustande, daß allgemein die Ionen eines in Wasser gelösten Salzes mit dem $H^{\cdot}$- und OH'-Ion des Lösungsmittels reagieren unter Bildung von freier Säure und Base. Weiters ist bekannt, daß man den »Hydrolysengrad« auf verschiedene Weise bestimmen kann, so aus den Werten für die elektrische Leitfähigkeit, durch Potentialmessungen mittels Konzentrationsketten, durch Untersuchung des Einflusses von Salzzusätzen auf die Zuckerinversion und Verseifungsgeschwindigkeit.

Was den ersten, wenn auch nicht genauesten, dafür aber bequemsten Weg anlangt, so gibt sich die Hydrolyse durch abnorm wachsende Werte des elektrischen Leitvermögens mit steigender Verdünnung zu erkennen, da ja bei Salzen mit schwacher Base, z. B. $AlCl_3$, die gut leitende Säure, bei Salzen mit schwacher Säure, z. B. CH_3COONa, die ebenfalls gut leitende Base auftritt.

Besonders merkwürdig und daher auch schon von mehreren Forschern untersucht ist nun das Verhalten mancher Salze, welche, plötzlich auf eine große Verdünnung gebracht, das ihnen infolge der Hydrolyse zukommende große Leitvermögen

nicht sofort zeigen, sondern bei denen ein mehr oder weniger rasches, oft bequem verfolgbares Anwachsen der Leitfähigkeit stattfindet. Um diese Leitfähigkeitsänderungen zu erklären, sind meines Wissens bisher drei Theorien aufgestellt worden, welche am besten an den folgenden drei Beispielen klargelegt werden können.

I.

Kowalewsky[1] untersuchte im Jahre 1899 die langsame Reaktion zwischen Zinnchlorid und Wasser:

$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 4HCl,$$

welche nach beiden Seiten bis zu einem bestimmten, sehr weit nach rechts verschobenen Gleichgewicht verläuft. Es ist nun eine bekannte, durch die analytische Chemie bewiesene Tatsache, daß Ionenreaktionen alle mit einer unmeßbar großen Geschwindigkeit verlaufen. Da nun die Hydrolyse ebenfalls eine Ionenreaktion ist, sie aber im obigen Falle nicht unmeßbar schnell, sondern zeitlich verläuft, so schien Kowalewsky und Abegg der Schluß gestattet, daß die die Hydrolyse bedingenden Ionen nur in äußerst geringer Menge vorhanden sein müßten. Diese Annahme erschien plausibel, da ja reines $SnCl_4$ praktisch ein Nichtleiter ist.

Verallgemeinert könnte man also sagen, daß zeitliche Hydrolyse dort auftreten kann, wo die diese Reaktion bedingenden Ionen nur in sehr geringem Maße abgespalten werden.

II.

Goodwin[2] untersuchte im Jahre 1896 die zeitliche Hydrolyse des Eisenchlorids. Bis zu einer Verdünnung von zirka 0·0032molal zeigen Eisenchloridlösungen zwar ein infolge von Hydrolyse verhältnismäßig großes molekulares Leitvermögen, aber dieses ist konstant und ändert sich mit der Zeit nicht. Verdünnt man weiter, so tritt die interessante

[1] Z. f. anorg. Chem., *23*, 1 (1900).

[2] Z. f. physik. Chem., *21*, 1 (1896); Phys. Review, *11*, 193 (1900).

Erscheinung auf, daß das Leitvermögen nach länger oder kürzer dauernder Konstanz im Anfang langsam zunimmt, dann diese Zunahme immer rascher wird, einen Maximalbetrag erreicht, um dann wieder allmählich kleiner zu werden, bis das Leitvermögen nahezu jenen Wert angenommen, welcher der freien Salzsäure zukommt. Gleichzeitig ändert sich der Farbton, bequem kolorimetrisch verfolgbar, bis die Lösung die bekannte gelbbraune Farbe kolloider Eisenhydroxydlösungen erreicht hat. Zur Erklärung dieses Verhaltens machen Goodwin und Noyes die Annahme, daß das Ergebnis der Hydrolyse sofort nach der Verdünnung »nicht elektrisch neutrales, dunkel gefärbtes $Fe(OH)_3$ ist, welches wahrscheinlich eine stark dissoziierte Base sei, sondern das zweiwertige Ion $Fe(OH)^{\cdot\cdot}$, welches durch dessen Dissoziation entsteht. Erst diese zweiwertige Base $Fe(OH)^{\cdot\cdot}$ sei schwach genug, um hydrolytische Dissoziation zu zeigen.«

Somit fände sofort nach der Verdünnung die Reaktion statt

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O = Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

und erst aus dem letzteren Produkt entstände nach der Formel

$$x\,Fe(OH)^{\cdot\cdot\cdot} + 2x(OH)' = [Fe(OH)_3]_x,$$

das der normalen Base polymere Hydroxyd.

Bemerkt sei, daß in einer 1899 erschienenen Arbeit von William Foster[1] über Hydrolyse des Zinnchlorids ganz dem Eisenchlorid analoge experimentelle Befunde konstatiert wurden, so daß man eventuell auch diesen Fall, der, wie erwähnt, von Kowalewsky und Abegg anders gedeutet wurde, ähnlich erklären könnte.

Nach Abschluß meiner Untersuchung[2] erschien im Februarheft d. J. der Ann. de Chim. et Phys., *25*, 159 (1912), eine Arbeit von G. Malfitano, welche, von anderen Gesichtspunkten ausgehend, zum Teil das gleiche Arbeitsgebiet wie meine Unter-

[1] Phys. Review, *9*, 41 (1899).

[2] Über die wichtigsten Ergebnisse derselben wurde bereits in einem am 31. Jänner d. J. in der Chem. Sektion des Naturw.-medizin. Vereines »Lotos« in Prag gehaltenen Vortrage berichtet. Ein kurzes Referat darüber erschien im »Lotos« (Prag) und in der »Chemikerzeitung« (Coethen).

suchung betrifft und welche die Hydratation, Ionisation und Hydrolyse des Eisenchlorids in ihrem Zusammenhange behandelt. Bezüglich des letzten Vorganges, der Hydrolyse allein, akzeptiert Malfitano im wesentlichen die Goodwin'sche Anschauung in der Form:

$$\begin{aligned} FeCl_3 + 3H_2O &\rightleftarrows FeCl_2OH + HCl + 2H_2O \\ &\rightleftarrows FeCl(OH)_2 + 2HCl + H_2O \\ &\rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3HCl \end{aligned}$$

Schon früher haben U. Antony und G. Giglio[1] in verdünnten Eisenchloridlösungen ebenfalls das Vorhandensein der definierten Verbindungen $FeCl_2OH$ und $FeCl(OH)_2$ in wechselnder Menge angenommen.

III.

Für diesen Fall bilden wässerige Chromisalzlösungen ein Beispiel. Nach der Werner'schen Theorie hätten wir es hier mit sogenannter Hydratisomerie zu tun. So wird das Anwachsen der Leitfähigkeit einer grünen Chromichloridlösung erklärt durch das Reaktionsschema:

$$\underset{\text{(grün)}}{\left\{Cr\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right\}Cl} + 2H_2O \rightleftarrows \underset{\text{(violett)}}{\left\{Cr(H_2O)_6\right\}Cl_3}.$$

Zunächst reagiert nur der dritte Teil des vorhandenen Chlors als Ion, wie die Leitfähigkeit und die Fällung mit Silbernitrat beweist, am Schluß nach vollständiger Umwandlung hingegen alles Chlor.

Bemerkt sei, daß man den Fall I und II ebenfalls mit Hilfe der Annahme von Hydratisomerie erklären könnte, also beim Eisenchlorid nach der Gleichung:

$$\left\{Fe\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right\}Cl + 2H_2O \rightleftarrows \left\{Fe(H_2O)_6\right\}Cl_3,$$

wobei man allerdings wegen des sonstigen analytischen Verhaltens des $FeCl_3$ wohl auf Widersprüche stoßen würde.

---

[1] Gazz. chim., *25*, II, 1 (1895).

Ich will aus leicht begreiflichen Gründen auf eine nähere Kritik dieser drei Fälle nicht eingehen, dafür aber eine vierte Erklärungsmöglichkeit aufstellen, die bisher, soweit wenigstens ich gefunden, noch nicht in Betracht gezogen wurde.

Der erste Umstand, welcher mir auffallend und von Wichtigkeit schien, als ich die Literatur der Fälle von zeitlicher Hydrolyse durchsah, war der, daß man mit Sicherheit eine solche zeitliche Hydrolyse nur bei solchen Salzen konstatieren konnte, bei welchen entweder die Base oder die Säure schwer löslich und zur Kolloidbildung in großem Maße fähig ist. Wir haben da auf der einen Seite die Silikate der Alkalimetalle, die Aluminate, voraussichtlich auch, obwohl bisher noch nicht untersucht, die Stannate, Plumbate, Plumbite und ähnliche, auf der anderen Seite die Salze auch der starken Mineralsäuren mit Zinn, Eisen, Aluminium (?), Chrom, Platin, Gold, Zirkon, Titan usw., besonders in den höherwertigen Formen. Neben einer Reihe von systematischen Untersuchungen liegt hier noch eine Fülle von gelegentlichen Einzelbeobachtungen vor, welche zeigen, daß die zeitliche Hydrolyse gar kein so seltener Ausnahmsfall ist, sondern daß sie vielmehr in vielen Fällen auftritt, allerdings aber bisweilen so außerordentlich langsam oder so rasch verläuft, daß man die Versuchsbedingungen wird sehr gut wählen müssen, um sie konstatieren zu können.

Gesetzt nun, wir hätten allgemein ein Salz eines Schwermetalls vor uns vom Typus $Me_x Ac_y$, das Hydroxyd $Me_x(OH)_y$ sei schwer löslich, die Säure Ac eine starke Mineralsäure. Ist die Lösung sehr konzentriert, so muß man die Möglichkeit zugeben, daß durch die geringe Hydrolyse das Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxydes nicht überschritten wird; eine solche Lösung wäre »optisch leer«. Verdünnt man andrerseits die Lösung sehr weitgehend, so wird zwar vollständige Hydrolyse eintreten, aber das Hydroxyd wegen der zur Verfügung stehenden ungeheuren Wassermenge ebenfalls gelöst bleiben; auch eine solche Lösung wäre »optisch leer«. Zwischen diesen beiden idealen Grenzfällen liegt nun das Gebiet des praktisch meist vorkommenden Falles, daß das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds überschritten wird und eine neue Phase auftritt, an Stelle des früheren homogenen Systems tritt

ein heterogenes. In welcher Form wird die feste Phase auftreten? Offenbar in den seltensten Fällen sofort als krystallinischer grobkörniger Niederschlag, der stabilen Endform. Wie in anderen Fällen, sind auch hier nach der Ostwald'schen Stufenregel zunächst Formen zu erwarten, deren Energieinhalt von dem der ursprünglichen möglichst wenig abweicht. Das ausfallende Hydroxyd wird also bezüglich seiner Verteilung den ganzen Weg von dem Zustand der Ion-, respektive Molekulardispersion über die Form der mehr oder minder dispersen kolloiden Lösung in den Zustand der groben Suspension und zum Schluß in makroskopischen Niederschlag kontinuierlich zurücklegen.

Um eine Vorstellung von der dabei eintretenden Oberflächenänderung mit der Teilchengröße zu geben, führe ich nach Wo. Ostwald[1] folgende Zahlen an:

	Durchmesser eines Teilchens	Oberfläche von 1 cm^3 gelösten Stoffes (spezifische Oberfläche)
Gasmolekel, respektive Molekel eines gelösten Salzes	10^{-8} cm	5 km^2 und mehr
Amikronen	$10^{-8} < d < 10^{-6}$	einige 1000 m^2
Ultramikroskopisch auflösbare kolloide Lösungen: Submikronen	$10^{-6} < d < 10^{-4}$	$500\,m^2 > f > 5m^2$
Mikroskopisch auflösbare Suspensionen: Mikronen	$d > 10^{-4}$	$f < 5\ m^2$

Wie man sieht, ist die Oberflächenentwicklung eines weitgehend dispersen Stoffes geradezu ungeheuer groß. Wenn also nach Überschreitung des Löslichkeitsproduktes durch Hydrolyse das Hydroxyd in das Gebiet der hochdispersen kolloiden Lösung kommt, so haben wir es in einer Verteilung von einigen tausend Quadratmetern. Ich mache nun die Annahme, daß die durch Hydrolyse aufgetretene freie Säure von

[1] Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1908.

einer derartig großen zur Verfügung stehenden Oberfläche des Hydroxyds weitgehend adsorbiet wird, ein Vorgang, der bei der bekannt schnellen Einstellung von Adsorptionsgleichgewichten nahezu sofort nach der Verdünnung beendet ist. Damit ist der anfängliche niedere Wert des elektrischen Leitvermögens erklärt. Es gibt z. B. Stannichlorid + Wasser sofort nach der Verdünnung hochdisperses Zinnhydroxydsol, welches infolge sehr großer Oberflächenentwicklung beinahe alle Salzsäure durch Adsorption wegfängt. Die Lösungen zeigen nur geringes Leitvermögen, es ist ja wenig in Ionen zerfallene Salzsäure in der Lösung, die Bedingungen für eine Stromleitung fehlen. Dieser Zustand dauert in manchen Fällen länger, in anderen kürzer, jedenfalls ist er nicht stabil. Wenn nun aus den Amikronen Submikronen entstehen, aus diesen unter Umständen weiter Mikronen und schließlich sogar makroskopischer Niederschlag, so geht mit dieser Änderung der Teilchengröße parallel eine ungemein große Abnahme der Oberfläche der dispersen Phase, wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist. Da offenbar von dem n^{ten} Teil der gebotenen Fläche auch nur mehr der n^{te} Teil der Säure im Adsorptionsgleichgewicht stehen wird, so muß wieder Säure zurück in die Lösung treten und wir beobachten ein Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit.

Kurz rekapituliert spielt sich der Vorgang der sogenannten zeitlichen Hydrolyse nach der eben entwickelten Anschauung folgendermaßen ab:

Das durch Hydrolyse eines Salzes einer schwer löslichen Metallbase primär entstehende kolloide, hochdisperse Metallhydroxyd adsorbiert infolge seiner großen Oberflächenentwicklung die freigewordene Säure. Folge davon: anfänglich geringes elektrisches Leitvermögen. Die mit der Zeit eintretende Abnahme des Dispersitätsgrades, beziehungsweise Zunahme der Teilchengröße bedingt eine Abnahme der adsorbierenden Oberfläche der dispersen Phase, somit auch Abnahme der adsorbierten Säure und damit parallel Zunahme der freien Säure in der Lösung. Folge davon: allmählich ansteigendes elektrisches Leitvermögen. Analog ist der Vorgang, wenn der saure Bestandteil unlöslich ist, z. B. beim Natriumsilikat; hier adsorbiert die

ausgeschiedene Kieselsäure die hydrolytisch abgespaltene Natronlauge und gibt sie nachher bei kleiner werdendem Dispersitätsgrad wieder ab.

Ich möchte betonen, daß in der eben entwickelten Anschauung keine anderen Stoffe und keine anderen Vorgänge auftreten als solche, die schon bekannt sind. Wir kommen z. B. beim Eisenchlorid aus mit den drei Stoffen: nichthydrolysiertes Eisenchlorid und die beiden Spaltungsprodukte, kolloides Eisenhydroxyd und freie Säure, und mit dem einen definierten Vorgang: Adsorption in ihrer Abhängigkeit von der gebotenen Oberfläche der dispersen Phase. An Einfachheit läßt also diese Anschauung nichts zu wünschen übrig im Gegensatz zu den anderen angeführten Theorien. Während alle Ionenreaktionen schnell verlaufen, soll nach Kowalewsky gerade eine einzige, die Hydrolyse, langsam verlaufen; das Zwischenprodukt Fe(OH)·· Goodwin's existiert nur auf dem Papier und gar Hydratisomerien in den vielen beobachteten Fällen konstruieren zu wollen, wäre sicher sehr gezwungen. Es ist ferner eine bekannte Tatsache, daß die meisten Salzlösungen von Schwermetallen mehr oder minder kolloid sind, wie schon die früheren Untersuchungen von Spring[1] gezeigt haben; die Herstellung völlig »optisch leerer« Lösungen von Schwermetallsalzen ist in vielen Fällen unmöglich. Es ist nur ein in vielen Kolloidfragen schon oft geschehener Schritt, wenn man bezüglich des besonderen Verhaltens solcher Lösungen in irgendeiner Hinsicht das Hauptgewicht auf die Dispersität, beziehungsweise die große Berührungsfläche zwischen den beiden Phasen legt.

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Versuche hatten das Ziel, zu prüfen, ob die gegebene Erklärung der zeitlichen Hydrolyse durch das Experiment gestützt wird. Die optische, beziehungsweise ultramikroskopische Untersuchung dieser Lösungen, welche zeitliche Hydrolyse zeigen, konnte ich leider bisher nicht in Angriff nehmen, das soll erst in nächster Zukunft geschehen. Hier sollte sich nämlich durch einfache Teilchenzählung direkt nachweisen lassen, ob die

[1] Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas, *18*, 502 (1898), und andere.

gegebene Erklärung der Erscheinung richtig ist oder nicht. Im ersten Fall müßte sich zeigen, daß anfänglich sehr viele kleine Teilchen vorhanden sind (eventuell nur durch diffuse Aufhellung des Gesichtsfeldes zu konstatierende Amikronen), welche sich im Verlaufe der Hydrolyse zu größeren vereinigen, während gleichzeitig ihre Zahl abnimmt. Ist das nicht der Fall, sondern würden sich im Verlaufe des Vorganges immer neue Teilchen bilden oder auch bei konstant bleibender Anzahl der Teilchen ihre Größe zunehmen (analog dem Wachsen eines Krystalls), dann wäre die gegebene Erklärung verfehlt. Diese direkten, sozusagen augenfälligen Versuche konnten also bisher noch nicht angestellt werden, dafür habe ich Versuche angestellt, welche die Konsequenzen aus der entwickelten Theorie bestätigen sollen.

Versuche mit Eisenammoniumalaun.

Es hat sich mir in erster Linie darum gehandelt, ein Salz zu studieren, bei welchem die zeitliche Hydrolyse sehr bequem zu verfolgen ist. Als solches hätte sich wohl am besten das Eisenchlorid geeignet. Da aber die Leitfähigkeitsänderungen dieses Salzes bereits von Goodwin für verschiedene Verdünnungen eingehend studiert worden sind und ein neues Beispiel interessanter schien, so glaubte ich einen geeigneten Ersatz im Eisenammoniumalaun gefunden zu haben, nachdem das reine Sulfat nur umständlich zu beschaffen gewesen wäre. In der Tat kann man von diesem schön krystallisierenden, nicht besonders leicht verwitternden Alaun durch direkte Einwage vollkommen klare Lösungen herstellen, welche von einer gewissen Verdünnung angefangen sehr schön die Erscheinung der zeitlichen Hydrolyse zeigen, also eine mit der Zeit erhebliche Leitfähigkeitszunahme aufweisen.

Die Untersuchung geschah in der Weise, daß bei jedem Versuch 400 g Leitfähigkeitswasser in einen $^1/_2$ l fassenden Jenenser Kolben eingewogen und dann in einem Thermostaten, dessen Temperatur mittels elektrischer Heizung und Reguliervorrichtung (Relais und Alkohol-Quecksilberthermoregulator) auf 25° konstant gehalten wurde — die Schwankungen

betrugen höchstens $\pm$ $^1/_{40}°$ — vorgewärmt wurden. Zu dieser Wassermenge wurde mittels einer Pipette ein bestimmtes Volumen konzentrierter Lösung, deren Leitvermögen sich mit der Zeit erfahrungsgemäß nicht ändert, zufließen gelassen, die so entstandene verdünnte Lösung rasch und intensiv durchgeschüttelt, dann eine Tauchelektrode eingesenkt und nun nach der bekannten bequemen Kohlrausch'schen Methode das elektrische Leitvermögen anfangs jede Minute, später in längeren Intervallen und zum Schluß nur täglich gemessen. Auf diese Weise bestimmte ich den Gang des Leitvermögens in einer $^1/_{40}$, $^1/_{100}$, $^1/_{200}$, $^1/_{400}$, $^1/_{800}$, $^1/_{1600}$ äquivalentnormalen Lösung des Eisenalauns. In den folgenden Tabellen bedeutet t die Zeit in Minuten, gerechnet vom Moment des Einfließens der konzentrierten Lösung (zweifach oder einfach äquivalentnormal) in das vorgewärmte Wasser, $\varkappa_{25}$ das spezifische Leitvermögen der verdünnten Lösung in reziproken Ohm abzüglich des Wertes für das verwendete Wasser, $1000\,\eta$ die Konzentration in Äquivalenten SO_4'' pro Liter [1 Äquivalent Eisenalaun = $^1/_4 Fe(NH_4)(SO_4)_2$] und $\lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ das Äquivalentleitvermögen. Es sei im voraus bemerkt, daß die Kurven, welche man mit den beobachteten Werten in ein Koordinatensystem mit den Zeiten (oder den Logarithmen der Zeiten) als Abszisse und den Leitfähigkeiten als Ordinate einzeichnet, für jede Verdünnung ihren charakteristischen Verlauf haben, während die Kurven von Kontrollversuchen befriedigend übereinstimmen.

Versuch XXVII.

$1000\,\eta = {}^1/_{40}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	$\varkappa_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·002166	86·6	
2	2166	86·6	
3	2167	86·7	
8	2167	86·7	
16	2167	86·7	
31	2171	86·8	
47	2175	87·0	
80	2177	87·1	
130	2178	87·1	
195	2184	87·4	Beginnende Opaleszenz.
238	2189	87·6	Trübung.
1225	2395	95·8	Am Boden und an den Wänden hat
2568	2541	101·6	sich ein fest haftender braungelber
4087	2612	104·5	Niederschlag abgesetzt, die Lösung
5558	2648	105·9	selbst ist gelb und klar.
7202	2679	107·2	

Versuch XVIII.

$1000\,\eta = {}^1/_{100}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	$\varkappa_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·001101	110·1	
2	1103	110·3	
3	1107	110·7	
4	1113	111·3	
5	1120	112·0	Lösung klar.
6	1125	112·5	
7	1129	112·9	Lösung opalesziert.
8	1135	113·5	
9	1139	113·9	Beginnende Trübung.
10	1143	114·3	
11	1147	114·7	
12	1151	115·1	
13	1155	115·5	Lösung trüb, kein Niederschlag.
23	1172	117·2	
32	1190	119·0	
70	1234	123·4	
410	1422	142·2	
1400	1545	154·5	Gelbbrauner, rasch sich setzender
2780	1603	160·3	Niederschlag.
4570	1644	164·4	
6205	1668	166·8	
8640	1691	169·1	

Versuch IV.

$1000\,\eta = {}^1/_{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	$\varkappa_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000678	135·6	Siehe nächsten Versuch.
2	705	141·0	
3	727	145·4	
4	743	148·6	
5	755	151·0	
6	764	152·8	
7	772	154·4	
9	780	156·0	
11	789	157·8	
15	801	160·2	
20	812	162·4	
30	829	165·8	
45	850	170·0	
60	868	173·6	
90	896	179·2	
150	943	188·6	
1135	1040	208·0	
2595	1085	217·0	

Versuch VIII.

$1000\,\eta = {}^1/_{200}$-äqu.-n.-Eisenammoniumalaun (Kontrolle).

t	$\varkappa_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000682	136·4	Die Lösung beginnt sich in den ersten Minuten zu trüben.
2	708	141·6	
3	733	146·6	
4	749	149·8	
5	759	151·8	
6	768	153·6	
7	775	155·0	
8	780	156·0	
9	785	157·0	
10	789	157·8	
15	805	161·0	
40	846	169·2	
51	859	171·8	
78	891	178·2	
140	940	188·0	
210	969	193·8	
450	1003	200·6	
618	1016	203·2	
1525	1062	212·4	Am Boden Niederschlag.
2142	1078	215·6	
3041	1093	218·6	
4956	1113	222·6	
6334	1127	225·4	Lösung klar, farblos; am Boden rasch sich absetzender schmutzig-gelbbrauner Niederschlag.

Versuch XXI.

$1000\,\eta = {}^1/_{400}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	$\varkappa_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000454	181·6	Siehe nächsten Versuch.
2	485	194·0	
3	498	199·2	
4	507	202·8	
5	511	204·4	
6	516	206·4	
7	520	208·0	
8	524	209·6	
9	527	210·8	
10	529	211·6	
15	539	215·6	
20	546	218·4	
25	552	220·8	
40	566	226·4	
60	582	232·8	
90	599	239·6	
1045	652	260·8	
2530	665	266·0	
3840	675	270·0	

Versuch XXX.

$1000\,\eta = {}^1/_{400}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun (Kontrolle).

t	$\varkappa_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000453	181·2	
2	473	189·2	
3	488	195·2	
4	496	198·4	
5	500	200	
6	505	202	
7	508	203·2	
12	523	209·2	Lösung opalesziert.
18	530	212	
24	538	215·2	
30	544	217·6	Lösung gelb, schwach trüb, kein Niederschlag.
939	642	256·8	Lösung trüb, undurchsichtig, schwacher Niederschlag.
2460	657	262·8	Lösung klar, pulveriger Niederschlag am Boden.
3930	664	265·6	
5575	670	268	Lösung farblos.

Versuch XXIII.

$1000\,\eta_1 = {}^1/_{800}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	$\varkappa_{25}$	λ	Bemerkungen
$^1/_2$	0·000261	208·8	Siehe nächsten Versuch.
1	285	228	
2	297	237·6	
3	302	241·6	
4	305	244	
5	308	246·4	
10	316	252·8	
16	322	257·6	
30	330	264	
107	346	276·8	
1357	361	288·8	

Versuch XXIX.

$1000\,\eta = {}^1/_{800}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun (Kontrolle).

t	$\varkappa_{25}$	λ	Bemerkungen
$^1/_2$	0·000268	214·4	
1	286	228·8	
$1^1/_2$	292	233·6	
2	298	238·4	
3	303	242·4	
4	307	245·6	
5	309	247·2	Die Lösung beginnt zu opaleszieren.
10	317	253·6	
16	322	257·6	
30	331	264·8	
80	344	275·2	
224	355	284	
400	359	287·2	Lösung ganz schwach getrübt, kein Niederschlag.
1302	364	291·2	
2820	368	294·4	Fein verteilter Niederschlag am Boden.
4293	370	296	
5938	373	298·4	Lösung farblos.

Versuch XXVIII.

$1000\,\eta = {}^1/_{1600}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.

t	$\varkappa_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·0001556	249·0	
2	1612	257·9	
3	1647	263·5	
4	1672	267·5	
5	1687	269·9	Lösung klar gelb.
8	1717	274·7	
12	1748	279·7	
16	1768	282·9	
20	1783	285·3	
31	1801	288·2	Lösung irisiert in der Aufsicht, klar.
92	1845	295·2	
285	1872	299·5	
465	1884	301·4	Keine Trübung.
1360	1889	302·2	Fein verteilter Niederschlag am Boden.
2875	1897	303·5	
4350	1900	304·0	
5995	1907	305·1	Lösung farblos.

Die graphische Darstellung der voranstehenden Versuchsergebnisse wird später im Zusammenhang mit anderen Versuchen gegeben werden. Vergleichen wir die erhaltenen Resultate mit den von Goodwin beim Eisenchlorid erhaltenen, so ergeben sich Verschiedenheiten in dreifacher Beziehung.

Erstens gibt Goodwin[1] an, daß das Leitvermögen der verdünnten Eisenchloridlösungen zu Beginn einige Zeit unverändert bleibt, um dann zuerst sehr langsam, später rascher wachsende und gegen den Schluß wieder kleiner werdende Zunahmen pro Zeiteinheit zu erfahren. Bei meinen Versuchen mit dem Eisenalaun ist von diesen »Verzögerungserscheinungen«

[1] L. c.

zu Beginn nichts zu merken (bis auf eine Spur bei den beiden konzentrierten Lösungen), die Leitfähigkeit beginnt in allen Fällen sofort nach Herstellung der verdünnten Lösung zu wachsen.

Zweitens bemerkt Goodwin, daß seine Eisenchloridlösungen während der zeitlichen Hydrolyse ihren Farbton von Hellgelb bis zum bekannten Dunkelbraun der kolloiden Eisenhydroxydlösungen änderten und daß dabei die verdünnteren völlig klar ohne Niederschlagsbildung blieben. Ganz anders ist das Verhalten der von mir studierten Alaunlösungen, diese trübten sich stets nach mehr oder weniger langer Zeit und am nächsten Tage lag in allen Fällen ein schmutzig-gelbbrauner Niederschlag am Boden des Kolbens, während mit der Zeit die Lösung selbst klar und bei den verdünnteren auch farblos wurde.

Drittens findet Goodwin, daß die verdünnten Eisenchloridlösungen nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse dasjenige Leitvermögen zeigen, welches der dem Salz äquivalenten Menge Salzsäure zukommt, daß also das Salz praktisch völlig in Hydroxyd und Säure zerfällt. Bei den Eisenalaunlösungen hingegen fand ich, daß auch, nachdem Niederschlag ausgefallen und die Lösung vollkommen klar geworden, immer noch das Leitvermögen langsam anstieg und daß auch nach Tagen kein Gleichgewichtszustand zu erreichen war. Wenn z. B. eine 0·16 äqu.-n. Eisenalaunlösung durch Hydrolyse völlig zerfiele, so müßte man zum Schluß zu einem Leitvermögen kommen, welches einer Mischung von 0·12 äqu.-n. H_2SO_4 + 0·04 äqu.-n. $(NH_4)_2SO_4$ entspräche, nach der Formel:

$$\underbrace{2\,Fe(NH_4)(SO_4)_2}_{8\text{ Äqu. }SO_4''} + 6\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + \underbrace{3\,H_2SO_4}_{6\text{ Äqu. }SO_4''} + \underbrace{(NH_4)_2SO_4}_{2\text{ Äqu. }SO_4''}$$

Durch geeignete Verdünnungen obiger Mischung habe ich nun folgende Lösungen dargestellt und ihre Leitfähigkeiten bestimmt:

Elektrisches Leitvermögen von Mischungen aus 75% H_2SO_4 + 25% $(NH_4)_2SO_4$.

Konzentration in Äquivalenten Gesamt-SO_4''	$\varkappa_{25}$	λ	Bemerkung
0·16	0·0296	185	
0·08	0·01641	205	
0·04 ($^1/_{25}$)	0·009175	229½	Ungefähr 11% kleiner, als sich durch direkte Addition der beiden Leitfähigkeiten ergibt.
0·02 ($^1/_{50}$)	0·005095	255	Ungefähr 8%
0·01 ($^1/_{100}$)	0·002805	280½	Ungefähr 5%
0·005 ($^1/_{200}$)	0·001515	303	
0·0025 ($^1/_{400}$)	0·000802	321	Nahezu additiv.
0·00125 ($^1/_{800}$)	0·000415	332	
0·000625 ($^1/_{1600}$)	0·0002107	337	

Wie man bei Vergleich dieser Tabelle mit den Schlußbestimmungen der Leitfähigkeiten der verschiedenen Eisenalaunlösungen sieht, sind besonders die konzentrierteren noch sehr weit von vollständiger Hydrolyse entfernt, während die verdünnteren sich einigermaßen einem vollständigen Zerfall nähern. Einige Versuche, den Gleichgewichtszustand von der anderen Seite her zu erreichen durch Auflösen von Eisenhydroxyd in den entsprechenden Schwefelsäure-Ammoniumsulfatgemischen, gaben keine einwandfreien Resultate. Die Leitfähigkeiten nehmen zwar stets ab, unter Umständen aber mehr, als den Schlußbestimmungen bei der zeitlichen Hydrolyse entspricht. Der wahrscheinliche Grund für dieses Hinausschießen ist meines Erachtens der, daß das Eisenhydroxyd, welches durch Fällung einer kalten Eisenchloridlösung mit Ammoniak und Waschen mit kaltem Wasser hergestellt wurde (in der Hitze dargestelltes wird schwierig gelöst), nicht vollständig vom adsorbierten oder okkludierten NH_3 befreit werden

kann, ein Umstand, der dann wegen Bildung von Ammoniumsulfat ebenfalls mit eine Verkleinerung des Leitvermögens bewirkt. Es hätte daher gar keinen Zweck, die erhaltenen Werte mitzuteilen.

Neben den angeführten Versuchen mit rein wässerigen Lösungen des Eisenammoniumalauns untersuchte ich nun auch solche, denen ein »Schutzkolloid« zugesetzt war. Schutzkolloide verhindern bekanntlich nicht nur in vielen Fällen die Ausflockung von Niederschlägen, sie schützen auch das Sol gegen Einflüsse, welche eine Änderung der Dispersität, respektive Teilchengröße zur Folge hätten. Es war also bei Zusatz eines Schutzkolloides zu den Eisenalaunlösungen eine Verlangsamung der zeitlichen Hydrolyse zu erwarten. Als bequem zugängliche Schutzkolloide kamen Gelatine und Agar-Agar in Betracht. Die im Handel erhältliche Gelatine — auch die besten Marken — kann man nicht ohne weiteres zur Herstellung von Lösungen für den beabsichtigten Zweck gebrauchen, weil sie selbst eigenes, ziemlich großes elektrisches Leitvermögen zeigen. Daß diese Leitfähigkeit zum großen Teile von fremden Elektrolyten herrührt, ergibt sich daraus, daß man die Gelatine durch längeres Wässern bei tieferer Temperatur, wo sie nur aufquillt, weitgehend reinigen kann. Aber auch nach 10 bis 14 Tage langem Stehenlassen in täglich gewechseltem destillierten Wasser (unter Zusatz von etwas Toluol als Schutz gegen das Verpilzen) besitzt eine aus derart vorbehandelter Gelatine hergestellte 1 %-Lösung immer noch ein Leitvermögen von 20 bis 30×10^{-6} reziproken Ohm. Durch noch längeres Wässern konnte ich nur sehr wenig unter diesen Betrag kommen. Übrigens übertreffen auch die allerreinsten, von anderen Forschern durch Herauselektrolysieren der Verunreinigungen bei hohen Spannungen dargestellten Gelatinelösungen das gewöhnliche destillierte Wasser um ein mehrfaches, so daß man der Gelatine ein gewisses Eigenleitvermögen zuerkennen muß. Noch schwieriger ist Agar-Agar zu reinigen. Dieser Stoff hat dazu noch eine viel größere Neigung zur Gelbildung als Gelatine, da mir manchmal schon $^1/_{10}$ %-Lösungen bei Zimmertemperatur fest wurden, so daß nur mit sehr geringen Konzentrationen gearbeitet werden konnte.

Für die mit Eisenammoniakalaun unter Zusatz von Gelatine oder Agar-Agar angestellten, in den folgenden Tabellen mitgeteilten Versuche kamen folgende Ausgangslösungen zur Verwendung:

1. *Aa*, eine 1%-Gelatinlösung, $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000026$;

2. *Ab*, erhalten durch neuerliches Erhitzen und Filtrieren der gelatinierten Lösung *Aa*;

3. *B*, eine 0·5%-Agar-Agarlösung;

4. *C*, eine 1%-Gelatinelösung, $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000024$;

5. *Da*, eine 0·2% Agar-Agarlösung, $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000031$;

6. *Db*, erhalten durch neuerliches Erhitzen und Filtrieren der gelatinierten Lösung *Da*.

Im Anschluß an die bereits angeführten Versuche mit $^1/_{40}$, $^1/_{100}$, $^1/_{200}$, $^1/_{400}$, $^1/_{800}$, ($^1/_{1600}$) n. rein wässerigen Eisenalaunlösungen will ich zuerst die entsprechenden mit einem Zusatz von 0·05% Agar-Agar anführen. Bemerkt sei, daß ich für die Berechnung des Äquivalentleitvermögens den um die Eigenleitfähigkeit der Agar-Agarlösung verminderten Wert des spezifischen Leitvermögens berücksichtigt habe; ob dieser Abzug ganz korrekt ist, mag dahingestellt bleiben.

Versuch XXVI.

$1000\,\eta = {}^1/_{40}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
0·05% Agar-Agar (*Db*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000020$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·002165	0·002145	85·8	
2	2166	2146	—	
3	2167	2147	85·9	
72	2170	2150	86·0	
230	2248	2228	89·1	
440	2460	2440	97·6	
1460	2698	2678	107·1	Fein verteilter flockiger Niederschlag, der den ganzen Kolben erfüllt.
2830	2800	2780	111·2	
4170	2867	2847	113·9	
5690	2931	2911	116·4	
7160	2969	2949	118·0	
8805	3005	2985	119·4	

Versuch XXV.

$1000\,\eta = {}^1/_{100}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}05\,\%$ Agar-Agar (*Db*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000020$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·001100	0·001080	108·0	
2	1102	1082	108·2	
3	1104	1084	108·4	
7	1110	1090	109·0	
12	1127	1107	110·7	
32	1254	1234	123·4	
57	1390	1370	137·0	
102	1499	1479	147·9	
355	1634	1614	161·4	
1290	1732	1712	171·2	Fein verteilter, flockiger, die ganze Lösung erfüllender Niederschlag.
2950	1789	1769	176·9	
4380	1818	1798	179·8	

Versuch XIX.

$1000\,\eta = {}^1/_{100}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun (Kontrolle).
$0{\cdot}05\,\%$ Agar-Agar (*Da*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000012$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·001111	0·001099	109·9	
2	1112	1100	110·0	
3	1113	1101	110·1	
4	1114	1102	110·2	
8	1118	1106	110·6	
12	1124	1112	111·2	Lösung klar, hellgelb.
15	1130	1118	111·8	
22	1152	1140	114·0	
27	1171	1159	115·9	
32	1198	1186	118·6	
39	1238	1226	122·6	
45	1274	1262	126·2	
65	1373	1361	136·1	
76	1421	1409	140·9	
128	1538	1526	152·6	
963	1712	1700	170·0	Fein verteilter, den ganzen Kolben erfüllender flockiger Niederschlag.
2765	1789	1777	177·7	
4396	1824	1812	181·2	
10140	1884	1872	187·2	

Versuch XVII.

$1000\,\eta = {}^1/_{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}05\,\%$ Agar-Agar (*Da*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000010$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000688	0·000678	135·6	
2	698	688	137·6	
3	708	698	139·6	
4	717	709	141·8	
5	726	716	143·2	
6	736	726	145·2	
7	745	735	147·0	
8	756	746	149·2	
9	765	755	151·0	
10	773	763	152·6	
15	815	805	161·0	
20	850	840	168·0	
30	900	890	178·0	
68	989	979	195·8	
106	1027	1017	203·4	
1121	1131	1121	224·2	Fein verteilter, die ganze Lösung erfüllender flockiger Niederschlag.
6800	1182	1178	235·6	

Versuch XX.

$1000\,\eta = {}^1/_{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun (Kontrolle).
$0{\cdot}05\,\%$ Agar-Agar (*Da*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000012$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000691	0·000679	135·8	
2	701	689	137·8	Siehe vorherigen Versuch.
3	711	699	139·8	
4	722	710	142·0	
5	730	718	143·6	
15	819	807	161·4	
20	854	842	168·4	
36	929	917	183·4	
875	1130	1118	223·6	
2677	1154	1142	228·4	
4307	1167	1155	231·0	
10055	1189	1177	235·4	

Versuch XXII.

$1000\,\eta_1 = {}^1/_{400}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}05\,\%$ Agar-Agar (*Da*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000009$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25}-\varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000432	0·000423	169·2	
2	455	446	178·4	
3	471	462	184·8	
4	484	475	190·0	
5	495	486	194·4	
6	503	494	197·6	
7	511	502	200·8	
8	519	510	204·0	
9	524	515	206·0	
10	529	520	208·0	
11	534	525	210·0	
12	539	530	212·0	
15	550	541	216·4	
35	589	580	232·0	
60	609	600	240·0	Beginn des Erscheinens eines flockigen, den ganzen Kolben erfüllenden Niederschlages. Zum Schluß klare Lösung.
335	645	636	254·4	
1367	655	646	258·4	

Versuch XXIV.

$1000\,\eta = {}^1/_{800}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}05\,\%$ Agar-Agar (*Da*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000009$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25}-\varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
$^1/_2$	0·0002575	0·0002485	198·8	
1	2715	2625	210·0	
2	2875	2785	222·8	
3	296	287	229·6	
4	302	293	234·4	
5	307	298	238·4	
6	311	302	241·6	
7	314	305	244·0	
8	3165	3075	246·0	
9	319	310	248·0	
10	3215	3125	250·0	
17	3305	3215	257·2	
34	3405	3315	265·2	
310	359	350	280·0	Kolben erfüllt von einem flockigen, leichten Niederschlag, Lösung klar.
1343	363	354	283·2	

Fig. I gibt die graphische Darstellung des Verlaufes der zeitlichen Hydrolyse aller bisher erwähnten Versuche in einem Koordinatensystem mit dem Äquivalentleitvermögen λ als Ordinate und den Logarithmen der Zeit in Minuten als Abszisse. Die ausgezogenen Kurven stellen die Versuche mit den rein wässerigen Lösungen dar, die punktierten die analogen Versuche unter Zusatz nur $^1/_2\,^0/_{00}$ Agar-Agar. Beim Vergleich der beiden ergibt sich, daß in allen Fällen in den ersten 10 bis 20 Minuten eine, wenn auch nicht bedeutende, so doch deutlich erkennbare Verzögerung der zeitlichen Hydrolyse durch den Agar-Agarzusatz bewirkt wird.

Aus dem weiteren Verlauf aber ergibt sich, daß die zeitliche Hydrolyse in den Agar-Agarlösungen anscheinend weiter geht als in den rein wässerigen. Meines Erachtens liegt die Ursache dafür in der verschiedenen Form des Niederschlages. Am auffälligsten ist der Unterschied bei den beiden $^1/_{40}$ n. Lösungen. In der rein wässerigen war er festhaftend am Boden und an den Wänden des Kolbens, in den verdünnteren körnig-pulverig, beim Aufrühren rasch sich setzend und nur in den verdünntesten ($^1/_{800}$ und $^1/_{1600}$) von flockiger Beschaffenheit, während er in den mit Agar-Agar versetzten Lösungen stets in fein verteilten, den ganzen Kolben erfüllenden Flocken ausfiel. Nun habe ich schon früher erwähnt, daß auch nach Tagen, wenn nach dem Ausfallen des Niederschlages die Lösung schon ganz klar geworden, immer noch das Leitvermögen zunahm, also immer noch adsorbierte Säure aus dem Hydroxyd in die Lösung trat. Dies wird aber offenbar um so leichter und schneller geschehen, je größer die Berührungsfläche Niederschlag-Lösung ist; daher wird man am schnellsten das Gleichgewicht erreichen, wenn das Hydroxyd überhaupt suspendiert bliebe (Goodwin's Eisenchloridlösungen), weniger schnell bei flockiger Beschaffenheit des Niederschlages und am langsamsten, wenn er pulverig-körnig ausfällt. Damit steht denn auch im Einklang, daß in der $^1/_{800}$ n. Lösung, die schon ziemlich lange klar blieb und bei der der Niederschlag spät und ebenfalls in feinen Flocken ausfiel, der Zusatz von Agar-Agar zum Schluß keinen steigernden Einfluß mehr auf das Leitvermögen hatte. Übrigens ergibt sich aus dem Verhalten der Lösungen mit

Agar-Agarzusatz, daß dadurch keine Reduktion des Ferrisalzes, keine Komplexbildung und keine merkbare Hydrolyse des Agar-Agar durch die freie Säure stattfindet, da alle diese Umstände zum Schluß niemals eine Vergrößerung des Leitvermögens im Vergleiche zu den entsprechenden rein wässerigen Lösungen zur Folge haben könnten.

Von anderen mit Agar-Agar angestellten Versuchen will ich nur noch einen mitteilen, bei dem die zugesetzte Menge Schutzkolloid etwas größer war.

Versuch XVI.

$1000\,\eta = 1/200$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}2\,\%$ Agar-Agar (B), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000031$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000701	0·000674	134·0	
2	715	684	136·8	
3	721	790	138·0	
4	724	693	138·6	
5	728	697	139·4	
6	733	702	140·4	
7	737	706	141·2	
8	742	711	142·2	
9	747	716	143·2	
10	752	721	144·2	
15	777	746	149·2	
20	802	771	154·2	
25	823	792	158·4	
30	843	812	162·4	
40	876	845	169·0	
60	923	892	178·4	
100	974	943	188·6	
138	1003	972	194·4	
176	1023	992	198·4	Fein verteilter, flockiger Niederschlag, die Lösung selbst ganz klar.
1191	1095	1064	212·8	
6873	1136	1105	221·0	

Die ebenfalls in Fig. 1 eingezeichneten Versuchsresultate zeigen, daß die Leitfähigkeiten im Vergleich zur rein wässerigen Lösung zu Beginn noch stärker zurückbleiben als bei dem Versuche mit 0·05% Agar-Agarzusatz. Ich habe diesen Versuch noch aus einem anderen Grunde mitgeteilt. Wie bei einigen anderen wurde auch hier nach Schluß der Bestimmungen die Lösung vom Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat war klar und farblos, gab aber mit $K_4Fe(CN)_6$ und KSCN noch deutliche Eisenreaktion. Der auf dem Filter verbleibende, wiederholt gewaschene, gelbbraune, gallertartige Niederschlag verwandelt sich nach dem Trocknen in eine hornartige Masse, aus welcher verdünnte H_2SO_4 das Eisenhydroxyd glatt herauslöst, während gequollenes Agar-Agar zurückbleibt (Verkohlen beim Erhitzen). Die flockige Beschaffenheit der in Agar-Agarlösungen ausfallenden Niederschläge scheint somit im Zusammenhang zu stehen mit dem gleichzeitigen Mitreißen des Schutzkolloides bei der Fällung und somit ist es auch nicht zu verwundern, daß vom Auftreten des Niederschlages an von einer Schutzkolloidwirkung nichts mehr zu merken ist.

Viel deutlicher als Agar-Agar wirkt die Gelatine als Schutzkolloid. Ich führe zunächst die Versuche mit $^1/_{200}$ äqu.-n. Eisenalaun unter Zusatz von verschiedenen Mengen dieses Schutzkolloids an.

Versuch I.

$1000\,\eta = {}^1/_{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
1% Gelatine (*Aa*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000026$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000409	0·000383	76·6	
16	409	383	76·6	
53	410 2	384	76·8	
120	410 6	385	77·0	
985	413	387	77·4	
1449	414	388	77·6	
2835	417	391	78·2	
4020	421	395	79	
5410	426	400	80	
6845	431	405	81	Lösung unverändert, klar, hellgelb, kein Niederschlag.

Versuch XV.

$1000\,\eta = {}^1/_{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
1% Gelatine (*C*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000024$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·0004126	0·0003886	77·7	
4	41130	389	77·8	
43	41138	390	78	
66	41152	391	78·2	
970	419	395	79	
2538	42225	399	79·8	
8158	450	426	85·2	Lösung unverändert, klar, hellgelb, kein Niederschlag.

Versuch V.

$1000\,\eta = {}^1/_{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
0·25% Gelatine (*Ab*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000011$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000608	0·000597	119·4	
2	609	598	119·6	
3	610	599	119·8	
6	613	602	120·4	
21	628	617	123·4	
41	638	627	125·4	
97	683	672	134·4	
155	721	710	142	
1071	895	884	176·8	
1688	916	905	181	
2587	926	915	183	
4503	930	919	183·8	
5881	934	923	184·6	Lösung ganz klar, hellgelb, kein Niederschlag.

Versuch II.

$1000\,\eta = {}^1/_{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}1\,\%$ Gelatine (*Aa*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000005$.

t	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000641	128·2	
2	645	129	
4	652	130·4	
9	664	132·8	
23	695	139	
26	701	140·2	
35	719	143·8	
49	748	149·6	
55	760	152	
68	785	157	
72	789	157·8	
86	813	162·6	
104	838	167·6	
980	1052	210·4	
1435	1069	213·8	
2820	1081	216·2	
4005	1086	217·2	
5395	1090	218	
6840	1092	218·4	Lösung ganz klar, hellgelb, kein Niederschlag.

Versuch VI.

$1000\,\eta = {}^1/_{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}05\,\%$ Gelatine (*Ab*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000005$.

t	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000661	132·2	
2	666	133·2	
3	670	134	
4	674	134·8	
5	677	135·4	
9	689	137·8	
12	702	140·4	
15	712	142·4	
21	730	146	
57	831	166·2	
303	1038	207·6	
472	1076	215·2	
1378	1125	225	
1995	1130	226	
2895	1137	227·4	
4809	1143	228·6	
6189	1150	230	Lösung klar, etwas dunkler, kein Niederschlag.

Versuch III.

$1000\,\eta = {}^1/_{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}01\,\%$ Gelatine (*Aa*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000004$.

t	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000671	134·2	
2	678	135·6	
3	686	137·2	
4	693	138·6	
5	698	139·6	
10	728	145·6	
13	748	149·6	
16	766	153·2	
21	800	160	
29	845	169	
39	891	178·2	
50	928	185·6	
56	942	188·4	
67	964	192·8	
89	995	199	
948	1135	227	
1413	1145	229	
2799	1165	233	Zum Schluß ist die Lösung nur schwach hellgelb, der ganze Kolben ist erfüllt von einem hellbraunen, leichten, flockigen Niederschlag.
3983	1174	234·8	
5373	1181	236·2	
6825	1186	237·2	

Versuch VII.

$1000\,\eta = {}^1/_{200}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}01\,\%$ Gelatine (*Ab*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000004$.

t	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000674	134·8	
2	682	136·4	
3	690	138	
4	697	139·4	
5	703	140·6	
6	709	141·8	
9	728	145·6	
15	767	153·4	
25	830	166	
61	956	191·2	
123	1035	207	
192	1075	215	
431	1119	223·8	
600	1132	226·4	
1506	1158	231·6	
2124	1167	233·4	
3024	1176	235·2	Lösung zum Schluß ganz schwach getrübt; leichter, flockiger, gelbbrauner Niederschlag (nicht zusammengeballt) erfüllt einen großen Teil des Kolbens.
4938	1190	238·0	
6316	1197	239·4	

Fig. II gibt die graphische Darstellung des Verlaufes der zeitlichen Hydrolyse nach obigen Experimenten. Daran anschließend will ich gleich die in Fig. III wiedergegebenen analogen Versuche mit ${}^1/_{100}$ äqu.-n. Lösungen unter Zusatz von Gelatine mitteilen.

Versuch XI.

$1000\,\eta = {}^1/_{100}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$1\,\%$ Gelatine (*C*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000025$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25}-\varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·000891	0·000866	86·6	
10	893	868	86·8	
15	895	870	87	
55	898	873	87·3	
100	899	874	87·4	
195	903	878	87·8	
1148	995	970	97	
1411	1026	1021	102·1	
2460	1096	1071	107·1	
3004	1117	1092	109·2	
4074	1145	1120	112·0	
5482	1167	1142	114·2	
11160	1204	1179	117·9	Lösung ganz klar, hell, ohne Niederschlag.

Versuch XII.

$1000\,\eta = {}^1/_{100}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}25\,\%$ Gelatine (*C*), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000009$.

t	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25}-\varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
$1^1/_4$	0·001088	0·001079	107·9	
2	1089	1080	108	
3	1090	1081	108·1	
4	1091	1082	108·2	
23	1094	1085	108·5	
47	1102	1093	109·3	
66	1111	1102	110·2	
98	1132	1123	112·3	
134	1170	1161	116·1	
163	1209	1200	120	
1116	1661	1652	165·2	
1380	1680	1671	167·1	
2427	1716	1707	170·7	
2972	1723	1714	171·4	
4042	1731	1722	172·2	Lösung ganz klar, gelb, kein Niederschlag.

Versuch XIII.

$1000\,\eta = {}^1/_{100}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}05\,\%$ Gelatine (C), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000005$.

t	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·001109	110·9	
3	1110	111	
5	1111	111·1	
6	1112	111·2	
14	1116	111·6	
25	1120	112	
30	1126	112·6	
48	1146	114·6	
80	1209	120·9	
117	1307	130·7	
146	1368	136·8	
1098	1793	179·3	
1362	1804	180·4	
2409	1827	182·7	
2955	1833	183·3	
4025	1847	184·7	Lösung klar, gelb, kein Niederschlag.

Versuch XIV.

$1000\,\eta = {}^1/_{100}$ äqu.-n. Eisenammoniumalaun.
$0{\cdot}01\,\%$ Gelatine (C), $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000004$.

t	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
1	0·001116	111·6	
2	—	—	
3	1117	111·7	
4	—	—	
5	1118	111·8	

t	$\varkappa_{25}-\varkappa'_{25}$	λ	Bemerkungen
6	0·001119	111·9	
7	1120	112·0	
8	1121	112·1	
9	—	—	
10	1122	112·2	
11	1123	112·3	
12	1124	112·4	
15	1126	112·6	
18	1129	112·9	
27	1141	114·1	
34	1152	115·2	
39	1164	116·4	
51	1199	119·9	
54	1217	121·7	
57	1229	122·9	
62	1250	125	
73	1298	129·8	
80	1327	132·7	
85	1349	134·9	
246	1640	164	
328	1666	166·6	
1293	1767	176·7	Lösung trüb.
2927	1816	181·6	Lösung schwach lichtgelb, leichter, flockiger, gelbbrauner Niederschlag.

Fig. II und III geben ein anschauliches Bild von der Schutzkolloidwirkung der Gelatine. Diese gibt sich schon bei einem Zusatz von $^1/_{100}\,\%$ zu erkennen, bei der $^1/_{200}$ n. Lösung durch 30 Minuten, bei der $^1/_{100}$ n. Lösung durch 50 Minuten. Je größer der Gehalt an Gelatine, um so länger die Zeit, wo Schutzwirkung vorhanden, bei den stärksten (1 % Gelatine) bleibt das Leitvermögen schon sehr lange (500 bis 1000 Minuten) unverändert und bei dem schwachen Ansteigen zum Schluß ist

der Gleichgewichtszustand auch nur annähernd nicht zu erwarten. Bei den Lösungen mit geringeren Zusätzen von Gelatine (bis 0·1, respektive bis 0·25%) findet ganz ähnlich wie bei den früher erwähnten Agar-Agarlösungen und wohl auch aus denselben Gründen wieder ein Schneiden der Leitfähigkeitskurve für die rein wässerige Lösung statt.[1]

Einen Einwand kann man übrigens gegen die gegebene Erklärung der mit Gelatine angestellten Experimente machen. Die Leitfähigkeit verdünnter Säurelösungen wird nämlich an und für sich durch die Gegenwart der Gelatine herabgedrückt (Adsorption von Säure durch die Gelatine, chemische Bindung?) und das abnorm kleine Leitvermögen der beiden Lösungen mit dem 1% Gelatinezusatz ist sicherlich mit durch diesen Umstand bedingt. Daß aber die Leitfähigkeit im Vergleich zu der rein wässerigen Lösung so lange konstant bleibt, dafür wird man wohl kaum eine andere ungezwungene Erklärung finden.

Versuche mit Aluminiumacetat und Eisenacetat.

Nachdem ich gefunden hatte, daß durch Schutzkolloide die zeitliche Hydrolyse in enormem Maße verlangsamt werden kann, ging ich daran, durch Experimente mit anderen Salzen meine Ansicht über diesen Vorgang zu stützen. Wie wird sich das Leitvermögen ändern, wenn man statt eines Salzes mit starker Säure eines mit schwacher Säure untersucht? Man könnte meinen, daß durch die zeitliche Hydrolyse das Leitvermögen eines solchen Salzes abnehmen müßte; denn wie durch Hydrolyse des stark dissoziierten und daher gut leitenden Ammoniumacetats das schlecht leitende Ammoniak und die ebenso schlecht leitende Essigsäure entstehen, so wäre zu erwarten, daß auch aus dem dissoziierten Eisenacetat das unlösliche Hydroxyd und die schlecht leitende Essigsäure entstehen und somit das Leitvermögen abnehmen müßte. In der Tat fand schon in den achtziger Jahren Foussereau,[2] daß das

[1] Der erste Schnitt der Kurven XIII und XIV mit der Kurve XVIII in Fig. III bei 3, beziehungsweise 5 Minuten ist natürlich durch die Versuchsfehler bedingt.

[2] Compt. rend., *104*, 1161 und 1265.

Leitvermögen einiger Acetate mit der Zeit abnimmt — nähere Zahlen gibt er nicht an — und er erklärte es mit der obigen Annahme. Mit der von mir aufgestellten Erklärung stimmt dies natürlich nicht zusammen. Denn wenn hier von dem primär gebildeten hochdispersen Eisenhydroxyd die Essigsäure adsorbiert wird und dann später bei Abnahme der Dispersität wieder in die Lösung hineintritt, so wäre auch hier eine Zunahme der Leitfähigkeit zu erwarten, allerdings wäre diese Zunahme nicht groß, da ja die schwache Essigsäure den Strom nur schlecht leitet.

Ich machte also einige Vorversuche mit Aluminiumacetat und Eisenacetat. Durch doppelte Umsetzung von äquivalenten Lösungen von Aluminiumsulfat und Bariumacetat oder auch von Aluminiumchlorid und Silberacetat erzielte ich nach dem Abfiltrieren vom Niederschlag völlig klare Lösungen, die sich auch nach einem ganzen Jahre nicht trübten und deren Leitfähigkeit sich nur minimal änderte, und zwar nahm das Leitvermögen spurenweise ab. Stellte ich die Acetatlösung aus Aluminiumhydroxyd und Essigsäure dar, wobei ein Überschuß an letzterer verblieb, so nahm die Leitfähigkeit anfangs spurenweise zu und blieb dann konstant, ebenso verhielt sich eine aus Eisenhydroxyd und Essigsäure dargestellte Eisenacetatlösung. Infolge dieses undefinierten Verhaltens der Acetatlösungen war mit den erhaltenen Zahlen gar nichts anzufangen. Noch mehr befremdete mich, daß auch nach langer Zeit keine Spur von Niederschlagsbildung auftrat, selbst bei länger dauerndem Kochen blieben die Lösungen klar, wie übrigens schon früher von anderen beobachtet wurde. Jetzt wurde ich aufmerksam auf den bereits erwähnten, mir aber anfangs weniger wichtig erscheinenden Umstand, daß Goodwin bei seinen Versuchen mit Eisenchlorid ebenfalls ganz klare Lösungen erzielte, ohne daß Trübung und Niederschlagsbildung auch nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse auftrat. Ich ließ daher vorläufig die Versuche mit den Lösungen von Acetaten liegen und stellte ebenfalls Versuche mit Eisenchloridlösungen an, um die Verschiedenheit der Begleiterscheinungen während der zeitlichen Hydrolyse aufzuklären. Es ergab sich als naheliegende Ursache die ausflockende Wirkung des SO_4''-Ions.

Versuche mit Eisenchlorid.

Zur Herstellung einer äquivalentnormalen Stammlösung wurde Kahlbaum'sches Hexahydrat pro analysi verwendet. Die Lösung war nicht völlig neutral, sondern enthielt, wie die gravimetrische Eisenbestimmung und Chlorbestimmung nach Volhard zeigten, 0·988 äqu. $Fe^{\cdots}$ und 0·998 äqu. Cl'. Dieser geringe Überschuß an Säure (1%) bewirkt keine Störungen. Ich konnte die Resultate Goodwin's völlig bestätigen, die verdünnten Lösungen bleiben in der Tat völlig klar und zeigen zum Schluß die den Eisenhydroxydsolen eigentümliche braune Farbe und ein Leitvermögen, welches ungefähr identisch ist dem der freien Säure, wenn man vollständige Hydrolyse annimmt. Auch die früher erwähnten »Verzögerungserscheinungen« waren sehr schön zu beobachten, das Leitvermögen nimmt nicht sofort nach der Verdünnung zu, sondern braucht Zeit — wenigstens bei einer $^1/_{400}$ und $^1/_{800}$ n. Lösung —, während bei einer $^1/_{1600}$ n. bereits sofort nach Herstellung eine intensive Leitfähigkeitszunahme auftritt. In den drei folgenden Tabellen sind die mit diesen drei Lösungen angestellten Messungen wiedergegeben. Die Versuchsmethode war die gleiche wie bei den Versuchen mit dem Eisenammoniumalaun, die Temperatur betrug wie immer 25° und die Eigenleitfähigkeit des Wassers wurde stets von der der Lösung abgezogen.

Bezüglich dieser drei Vorversuche, von denen übrigens der letzte vorzeitig abgebrochen wurde, sei noch folgendes bemerkt. Wie schon Goodwin gefunden, zeigen die obigen Lösungen sogleich nach ihrer Herstellung einen hellgelben Farbton und verändern diesen mit der Zeit immer mehr ins Braun, bis sie sich zum Schluß in ihrem Aussehen nicht mehr von dem verdünnter Eisenhydroxydsole unterscheiden, wobei von einer Trübung oder gar Niederschlagsbildung nichts zu merken ist. Dieser Vertiefung des Farbtons parallel geht die zeitliche Hydrolyse, also Zunahme der Leitfähigkeit, welche nach der von mir gegebenen Erklärung dieses Vorganges bedingt sein soll durch die Abnahme der Dispersität und somit auch Abnahme der adsorbierenden Oberfläche des kolloiden

Versuch *a*.

$1000\,\eta = {}^1/_{1600}$ äqu.-n. $FeCl_3$.

$\varkappa_{H_2O} = 2{\cdot}4 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	λ
1	0·0001394	223
2	1513	242
3	1615	258½
4	1701	272
5	1761	282
6	1811	290
7	1854	296½
8	1889	302
9	1918	307
10	1945	311
15	2042	326½
20	2106	337
30	2187	350
40	2236	358
50	2276	364
60	2293	367
80	2326	372
100	2347	375½
120	2367	378½
140	2376	380
1080	2437	390
2580	2467	394½

Versuch *b*.

$1000\,\eta = {}^1/_{800}$ äqu.-n. $FeCl_3$.

$\varkappa_{H_2O} = 2{\cdot}6 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	λ
1	0·000266	$213^1/_2$
2	272	218
3	278	223
4	285	$228^1/_2$
5	292	234
6	300	240
8	312	250
9	318	$254^1/_2$
10	323	259
11	328	263
12	333	$266^1/_2$
15	345	276
20	362	$289^1/_2$
25	374	299
30	384	$307^1/_2$
40	399	$319^1/_2$
50	411	329
60	420	336
80	433	$346^1/_2$
100	443	355
120	449	$359^1/_2$
150	456	$365^1/_2$
180	462	370
1193	486	389
4320	503	$402^1/_2$
11175	504	$403^1/_2$

Versuch *c*.

$1000\,\eta_l = {}^1/_{400}$ äqu.-n. $FeCl_3$.

$\varkappa_{H_2O} = 2{\cdot}3 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	λ
1	0·000517$_5$	207
3	518$_5$	207$^1/_2$
5	519$_5$	208
8	523$_5$	209$^1/_2$
13	533$_5$	213$^1/_2$
19	550	220
25	568$_5$	227$^1/_2$
30	585	234
35	592$_5$	237
40	614	245$^1/_2$
45	627$_5$	251
50	640$_5$	256
55	651$_5$	260$^1/_2$
60	662	265
65	671$_5$	268$^1/_2$
70	681	274$^1/_2$
80	696$_5$	278$^1/_2$
90	710$_5$	284
100	723$_5$	289$^1/_2$
110	734$_3$	293$^1/_2$
120	744$_5$	298
1055	898	350
1535	905$_5$	362
2480	913	365
2818	915	366

Hydroxyds. Wie die praktisch vollständig erreichbare Hydrolyse der Eisenchloridlösungen in den studierten Verdünnungen beweist, bleibt hier diese Abnahme der Dispersität noch im Gebiet der kolloiden Lösung stehen, also bevor irgend welche makroskopische Teilchen entstehen, ganz im Gegensatz zu den früher studierten Eisenalaunlösungen, wo selbst nach dem Auftreten des Niederschlages kein Gleichgewicht zu erreichen war. Es lag nahe, als Ursache dieses verschiedenen Verhaltens beim Eisenalaun die Beteiligung des intensiv fällend wirkenden zweiwertigen Sulfations an der Hydrolyse anzunehmen, welches das Tempo der Oberflächenabnahme so verschärft, daß die adsorbierte Säure nicht mehr schnell genug zurück in die Lösung treten kann, sondern zum Schluß nur mehr langsam aus dem gefällten Niederschlag herausdiffundieren muß. Ist diese Annahme richtig, so muß Zusatz von Sulfation zu Eisenchloridlösungen bewirken, daß zu Beginn die zeitliche Hydrolyse um so rascher verläuft, je mehr Sulfation zugesetzt wird, daß also das Gebiet der »Verzögerungserscheinungen« verkleinert oder zum Verschwinden gebracht werden kann und daß ferner von einer gewissen Sulfatkonzentration angefangen auch Trübung und Niederschlagsbildung auftritt. Andrerseits muß der Zusatz eines Schutzkolloides auch beim Eisenchlorid die Tendenz zur Dispersitätsabnahme vermindern und somit die zeitliche Hydrolyse verlangsamen.

Da die Schutzwirkung der Gelatine bereits beim Eisenalaun ausgiebig gezeigt wurde, so legte ich beim Eisenchlorid das Hauptgewicht auf die Prüfung der ersten Forderung und teile zuerst in den folgenden systematischen Versuchsreihen den Einfluß von K_2SO_4-Zusätzen verschiedener Konzentration auf die zeitliche Hydrolyse der $^1/_{800}$ und $^1/_{400}$ äqu.-n. Eisenchloridlösung mit.

Versuch 1.

Lösung: $^1/_{800}$ äqu. $FeCl_3$.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	λ_{800}	Bemerkungen
1	0·000272$_8$	218·2	Lösung klar, hellgelb.
2	276$_1$	220·9	
3	279$_8$	223·8	
4	284$_4$	227·5	
5	289$_6$	231·7	
6	295$_0$	236·0	
7	300$_7$	240·6	
8	306$_1$	244·9	
9	311$_1$	248·8	
10	315$_9$	252·7	
11	320$_7$	256·6	
12	325$_4$	260·3	
15	338$_1$	270·5	
20	354$_8$	283·8	
25	368$_9$	295·1	
30	379$_5$	303·6	
50	409$_9$	327·9	
60	419$_9$	335·9	
1185	498$_4$	398·7	
2395	505$_7$	404·6	
3860	512$_4$	409·9	Die vollkommen klare Lösung zeigt die charakteristische Braunfärbung kolloider Eisenhydroxydsole; kein Niederschlag.

Versuch 2.

Lösung: $^1/_{800}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{160000}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 1 \cdot 9 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 0000009$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·0002780	0·0002771	222·4	221·7	Lösung klar, hellgelb.
2	2834	2825		226·0	
3	2914	2905		232·4	
4	2996	2987		239·0	
5	3065	3056		244·5	
6	3126	3117		249·4	
7	3188	3179		254·3	
8	3242	3233		258·6	
9	3294	3285		262·8	
10	3341	3332		266·6	
15	3543	3534		282·7	
23	3764	3755		300·4	
30	3900	3891		311·3	
40	4052	4043		323·4	
50	4159	4150		332·0	
60	4247	4238		339·0	
270	4778	4769		381·5	
1340	4962	4953		396·2	
3040	5067	5058		404·6	
4250	5094	5085		406·8	
5720	5116	5107	409·3	408·6	Lösung klar, dunkelbraun, kein Niederschlag.

λ_{800} (I) $= \lambda_{800}$ (II) $+ 0 \cdot 7$

Versuch 3.

Lösung: $^1/_{800}$ äqu. FeCl$+^1/_{64000}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 0000024$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·0002785	0·0002761	222·8	220·9	Lösung klar, gelb.
2	2912	2888		231·0	
3	3025	3001		240·1	
4	3117	3093		247·4	
5	3194	3170		253·6	
6	3255	3231		258·5	
7	3320	3296		263·7	
10	3458	3434		274·7	
17	3689	3665		293·2	
22	3803	3779		302·3	
30	3942	3918		313·4	
40	4066	4042		323·4	
65	4233	4209		336·7	
1020	4873	4849		387·9	
2470	4966	4942		395·4	
3860	5016	4992		399·4	
5570	5038	5014		401·1	
6790	5049	5025	403·9	402·0	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

λ_{800} (I) $= \lambda_{800}$ (II) $+ 1 \cdot 9$

Versuch 4.

Lösung: $^1/_{300}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{32000}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 0000049$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·0002869	0·0002820	229·5	225·6	Lösung klar, gelb.
2	3041	2992		239·4	
3	3187	3138		251·0	
4	3302	3253		260·2	
5	3384	3335		266·8	
6	3455	3406		272·5	
7	3512	3463	λ_{800} (I) $\equiv \lambda_{800}$ (II) + 3·9	277·0	
10	3644	3595		287·6	
17	3842	3793		303·4	
22	3943	3894		311·5	
30	4056	4007		320·6	
65	4297	4248		339·8	
260	4678	4629		370·3	
400	4753	4704		376·3	
1354	4896	4847		387·8	
2804	4966	4917		393·4	
4200	5002	4953		396·2	
5907	5022	4973		397·8	
7130	5032	4983	402·5	398·6	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

Versuch 5.

Lösung: $^1/_{800}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{16000}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 0000098$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·0002999	0·0002901	239·9	232·1	Lösung klar, gelb.
2	3227	3129		250·3	
3	3394	3296		263·7	
4	3512	3414		273·1	
5	3600	3502		280·2	
6	3674	3576		286·1	
7	3731	3633		290·6	
10	3858	3760		300·8	
15	3993	3895		311·6	
22	4110	4012		321·0	
30	4209	4111		328·9	
65	4397	4299		343·9	
980	4801	4703		376·2	
2394	4873	4775		382·0	
3844	4901	4803		384·2	
5245	4920	4822		385·8	
6950	4936	4838		387·0	
8170	4943	4845	395·4	387·6	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

λ_{800} (I) $= \lambda_{800}$ (II) $+ 7 \cdot 8$

Versuch 6.

Lösung: $^1/_{800}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{8000}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 0000190$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·0003207	0·0003017	256·6	241·4	Lösung klar, gelb.
2	3500	3310		264·8	
3	3674	3484		278·7	
4	3788	3598		287·8	
5	3874	3684		294·7	
6	3941	3751		300·1	
7	3996	3806		304·5	
10	4115	3925		314·0	
15	4240	4050		324·0	
22	4348	4158		332·6	
30	4429	4239		339·1	
60	4577	4387		351·0	
1080	4883	4693		375·4	
2485	4938	4748		379·8	
3935	4960	4770		381·6	
5340	4984	4974	398·7	383·5	Lösung klar, gelbbraun, kein Niederschlag.

λ_{800} (I) $= \lambda_{800}$ (II) $+ 15 \cdot 2$

Versuch 7.

Lösung: $^1/_{800}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{3200}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 5 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 000047_0$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4.

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·0003595	0·0003125	287·6	250·0	
2	3849	3379		270·3	
3	3973	3503		280·2	
4	4054	3584		286·7	
5	4103	3633		290·6	
8	4224	3754		300·3	
10	4296	3826		306·1	
15	4376	3906		312·5	
20	4449	3979		318·3	
30	4544	4074		325·9	
60	4686	4216		337·3	
90	4772	4302		344·2	
180	4855	4385		350·8	Lösung klar, gelb.
2830	5028	4558		364·6	Lösung trüb, gelbbrauner flockiger Niederschlag.
4335	5063	4593		367·4	
5741	5083	4613		369·0	
7191	5100	4630	408·0	370·4	Lösung klar, Niederschlag.

λ_{800} (I) $= \lambda_{800}$ (II) $+ 37 \cdot 6$

Versuch 8.

Lösung: $^1/_{800}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{2400}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 3 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 000062_8$.

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·000374$_3$	0·000311$_5$	299·4	249·2	
2	396$_7$	333$_9$		267·1	
3	406$_4$	343$_6$		274·9	
4	412$_8$	350$_0$		280·0	
5	417$_2$	354$_4$		283·5	
8	427$_1$	364$_3$		291·4	
10	431$_7$	368$_9$		295·1	
15	441$_2$	378$_4$		302·7	
20	447$_7$	384$_9$		307·9	
30	456$_8$	394$_0$		315·2	
60	471$_1$	408$_3$		326·6	
120	482$_5$	419$_7$		335·8	Lösung klar, gelb.
300	492$_4$	429$_6$		343·7	Kaum merkbare Trübung.
1425	502$_0$	439$_2$		351·4	Lösung trüb, gelbbrauner Niederschlag.
4095	509$_6$	446$_8$		357·4	
5580	512$_2$	449$_4$	409·7	359·5	Lösung klar, Niederschlag.

λ_{800} (I) $= \lambda_{800}$ (II) $+ 50 \cdot 2$

Versuch 9.

Lösung: $^1/_{800}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{1600}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 1{\cdot}7 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0{\cdot}0000926$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·000400 5	0·000308	320 1/2	246 1/2	
2	423	330		264	
3	431 5	339		271	
4	437	344 5		275 1/2	
5	442	349 5		279	
8	452 5	360		288	
10	457 5	365		292	
15	467	374 5		299 1/2	
20	474 5	382		305	Lösung gelb, klar.
30	485	392		314	
50	497	404 5		323 1/2	
80	507	414		331	
120	513	420 5		336 1/2	
180	518 5	426		340 1/2	Kaum merkbare Trübung.
1140	532 5	440		352	Lösung schwach trüb, gelbbrauner Niederschlag am Boden.
2477	536 5	444		355	
3967	539 5	447		357 1/2	
5597	544	451		361	
8280	548 5	456	439	365	Lösung klar, Niederschlag.

λ_{800} (I) $= \lambda_{800}$ (II) $+ 74$

Versuch 10.

Lösung: $^1/_{800}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{800}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 3 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 9 \cdot 0001825$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·000475	0·0002925	380	234	
2	493	3105		248½	Lösung klar, gelb.
3	501	3185		255	
4	507	3245		259½	
5	5105	3285		262½	Lösung opalesziert.
8	5185	336		269	
10	522	340		272	
15	529	3465		277	
20	535	3545		283½	
30	544	3615		289	Lösung trüb, aber durchscheinend.
60	5595	377		301½	
120	5745	392		313½	
400	5895	407		326	Lösung milchig, undurchsichtig.
1405	5985	416		333	Lösung trüb, gelbbrauner Niederschlag.
3050	605	422½		338	
5730	6115	429	489	343	Lösung klar, Niederschlag.

λ_{800} (I) $= \lambda_{800}$ (II) $+ 146$

Versuch 11.

Lösung: $^1/_{800}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{400}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 3 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 000358$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{800} (I)	λ_{800} (II)	Bemerkungen
1	0·000626	0·000268	501	$214^1/_2$	Lösung opalesziert.
2	643	285		228	
3	651	293		$234^1/_2$	Lösung stark getrübt.
4	656	298		$238^1/_2$	
5	660	302		$241^1/_2$	
8	668	310		248	
10	671	313		$250^1/_2$	
15	677	319		255	
20	681	323		$258^1/_2$	
30	688	330		264	
60	701	343		$274^1/_2$	
120	715	357		$285^1/_2$	Lösung milchig, undurchsichtig.
1090	741	383		$306^1/_2$	Lösung trüb, gelbbrauner Niederschlag.
2750	750	392		$313^1/_2$	
5410	757	399		$319^1/_2$	
6895	760	402	608	$321^1/_2$	Lösung klar, Niederschlag.

λ_{800} (I) $= \lambda_{800}$ (II) $+ 286^1/_2$

Fig. IV gibt die graphische Darstellung der erhaltenen Resultate in einem Koordinatensystem mit dem spezifischen Leitvermögen $\varkappa = \varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$ der $FeCl_3 - K_2SO_4$-Lösung als Ordinate und der Zeit in Minuten (logarithmische Teilung) als Abszisse. Für den Verlauf zu Beginn viel anschaulicher ist die in Fig. V gewählte Darstellungsweise, bei denen als Ordinate die Leitfähigkeitszunahmen pro Zeiteinheit gewählt sind, so daß man also der Figur entnehmen kann, um wieviel das Leitvermögen zu einer bestimmten Zeit größer geworden als in der Minute vorher.

Die folgenden analogen Versuche mit der $^1/_{400}$ n. $FeCl_3$-Lösung unter Zusatz verschiedener Mengen K_2SO_4 sind in ganz gleicher Weise in den beiden Figuren VI und VII wiedergegeben.

Versuch 1.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu. $FeCl_3$.

$\varkappa_{H_2O} = 1 \cdot 9 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	λ_{400}	Bemerkungen
1	0·0005193	207·7	Lösung klar, hellgelb.
2	5195	207·8	
3	5199	208·0	
4	5215	208·6	
5	5230	209·2	
6	5245	209·8	
7	5260	210·4	
8	5277	211·1	
9	5294	211·8	
10	5316	212·6	
11	5337	213·5	
12	5360	214·4	
13	5387	215·4	
14	5413	216·5	
15	5446	217·8	

t (Minuten)	$\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	λ_{400}	Bemerkungen
16	0·000547	219·1	
17	5508	220·3	
18	5539	221·6	
19	5570	222·8	
20	5605	224·2	
22	5675	227·0	
24	5749	229·9	
26	5812	232·5	
28	5880	235·2	
30	5947	237·9	
35	6108	244·3	
40	6256	250·2	
45	6388	255·5	
50	6513	260·5	
55	6624	265·0	
60	6729	269·2	
70	6920	276·8	
80	7077	283·1	
90	7219	288·8	
100	7341	293·6	
110	7448	297·9	
120	7546	301·8	
1035	9037	361·5	
2465	9247	369·9	
4220	9516	380·6	
5310	9654	386·2	
7260	9792	391·7	
8520	9854	394·1	
9640	9881	395·2	
11080	9917	396·7	
11493	9933	397·3	Lösung vollkommen klar, zeigt die Braunfärbung der Eisenhydroxydsole, kein Niederschlag.

Versuch 2.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{160000}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 1 \cdot 7 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 0000010$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0·0005212	0·0005202	208·5	208·1	Lösung klar, hellgelb.
2	5218	5208		208·3	
3	5228	5218		208·7	
4	5243	5233		209·3	
5	5264	5254		210·2	
6	5287	5277		211·1	
7	5315	5305		212·2	
8	5345	5335		213·4	
10	5408	5398		215·9	
11	5441	5431		217·2	
12	5472	5462		218·5	
13	5500	5490		219·6	
14	5532	5522		220·9	
15	5568	5558		222·3	
16	5604	5594		223·8	
17	5638	5628		225·1	
18	5672	5662		226·5	
19	5708	5698		227·9	
20	5742	5732		229·3	
21	5774	5764		230·6	
22	5812	5802		232·1	
23	5850	5840		233·6	
24	5886	5876		235·0	
25	5920	5910		236·4	
26	5951	5941		237·6	
27	5982	5972		238·9	

λ_{400} (I) $= \lambda_{400}$ (II) $+ 0 \cdot 4$

t (Minuten)	I $x_{25}-x_{H_2O}$	II $x_{25}-x_{H_2O}-x'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
28	6014	6004		240·2	
29	6049	6039		241·5	
30	6078	6068		242·7	
32	6143	6133		245·3	
34	6207	6197		247·9	
36	6258	6248		249·9	
38	6309	6299		251·9	
40	6361	6351		254·0	
45	6491	6481		259·2	
50	6609	6599		264·0	
60	6818	6808		272·3	
70	6983	6973		278·9	
80	7130	7120		284·8	
90	7257	7247		289·9	
100	7375	7365		294·6	
120	7570	7560		302·4	
140	7730	7720		308·8	
160	7861	7851		314·0	
180	7976	7966		318·6	
1160	9035	9025		361·0	
2920	9266	9256		370·2	
4010	9452	9442		377·7	
5980	9686	9676		387·0	
7210	9768	9758		390·3	
8330	9817	9807		392·3	
9780	9860	9850		394·0	
11280	9902	9892		395·7	
13010	9939	9929		397·2	
14150	9949	9939	398·0	397·6	Lösung vollkommen klar, braun, kein Niederschlag.

λ_{400} (I) = λ_{400} (II) + 0·4

Versuch 3.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{80000}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 1{\cdot}8 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0{\cdot}0000019$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0·000052$_{32}$	0·000052$_{13}$	209·3	208·5	Lösung klar, hellgelb.
2	524$_2$	522$_3$		208·9	
3	526$_3$	524$_4$		209·8	
4	529$_9$	528$_0$		211·2	
5	534$_0$	532$_1$		212·8	
6	538$_5$	536$_6$		214·6	
7	543$_2$	541$_3$		216·4	
8	547$_3$	545$_4$		218·2	
9	551$_8$	549$_9$		220·0	
10	556$_3$	554$_4$		221·8	
11	560$_6$	558$_7$		223·5	
12	564$_9$	563$_0$		225·2	
13	569$_4$	567$_5$		227·0	
14	573$_7$	571$_8$		228·7	
15	577$_8$	575$_9$		230·4	
16	581$_6$	579$_7$		231·9	
17	585$_5$	583$_6$		233·4	
19	593$_1$	591$_2$		236·5	
20	596$_4$	594$_5$		237·8	
21	600$_3$	598$_4$		239·3	
22	603$_8$	601$_9$		240·8	

λ_{400} (I) $= \lambda_{400}$ (II) $+ 0{\cdot}8$

t (Minuten)	I $\varkappa_{25}-\varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25}-\varkappa_{H_2O}-\varkappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
23	0·0006075	0·0006056		242·2	
24	6109	6090		243·6	
25	6145	6126		245·0	
30	6285	6266		250·6	
35	6437	6418		256·7	
40	6571	6552		262·1	
50	6793	6774		271·0	
60	6973	6954		278·2	
71	7141	7122		284·9	
80	7263	7244		289·8	
90	7377	7358		294·3	
100	7480	7461		298·4	
300	8423	8404		336·2	
1700	9100	9081		363·2	
2785	9259	9240		369·6	
4755	9562	9543		381·7	
5995	9667	9648		385·9	
7110	9721	9702		388·1	
8560	9782	9763		390·5	
10070	9832	9813		392·5	
11790	9878	9859		394·4	
12930	9895	9876	395·8	395·0	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

λ_{400} (I) = λ_{400} (II) + 0·8

Versuch 4.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{40000}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 1 \cdot 8 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 0000039$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0·0005242	0·0005203	209·7	208·1	Lösung klar, hellgelb.
2	5268	5229		209·2	
3	5318	5279		211·2	
4	5371	5332		213·3	
5	5436	5397		215·9	
6	5513	5474		219·0	
7	5576	5537		221·5	
8	5642	5603		224·1	
9	5703	5664		226·6	
10	5764	5725		229·0	
11	5818	5779		231·2	
12	5871	5832		233·3	
13	5921	5882		235·3	
14	5964	5925		237·0	
15	6006	5967		238·7	
16	6048	6009		240·3	
17	6087	6048		241·9	
18	6127	6088		243·5	
19	6165	6126		245·0	
20	6203	6164		246·6	
21	6242	6203		248·1	
22	6277	6238		249·5	
23	6311	6272		250·9	
24	6342	6303		252·1	
25	6371	6332		253·3	

λ_{400} (I) = λ_{400} (II) + 1·6

t (Minuten)	I $\varkappa_{25}-\varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25}-\varkappa_{H_2O}-\varkappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
26	6402	6363		254·5	
27	6431	6392		255·7	
28	6461	6422		256·9	
29	6490	6451		258·0	
30	6516	6477		259·1	
35	6647	6608		264·3	
40	6767	6728		269·1	
45	6866	6827		273·1	
50	6965	6926		277·0	
55	7046	7007		280·3	
60	7123	7084		283·4	
70	7256	7217		288·7	
80	7379	7340		293·6	
90	7473	7431		297·4	
100	7563	7524		301·0	
1350	9042	9003		360·1	
2440	9235	9196		367·8	
4410	9503	9464		378·6	
5650	9601	9562		382·5	
6760	9655	9616		384·6	
8210	9703	9664		386·6	
9730	9756	9717		388·6	
9801	9801	9762		390·5	
9824	9824	9785	393·0	391·4	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

λ_{400} (I) = λ_{400} (II) + 1·6

Versuch 5.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{20000}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 1{\cdot}8 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0{\cdot}0000102$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0·0005272	0·0005170	210·9	206·8	Lösung klar, hellgelb.
2	5327	5225		210·0	
3	5429	5327		213·1	
4	5542	5440		217·6	
5	5660	5558		222·3	
6	5767	5665		226·6	
7	5866	5764		230·6	
8	5955	5853		234·1	
9	6030	5928		237·1	
10	6102	6000		240·0	
11	6162	6060		242·4	
12	6218	6116		244·6	
13	6272	6170		246·8	
14	6321	6219		248·8	
15	6368	6266		250·6	
16	6416	6314		252·6	
18	6490	6388		255·5	
19	6525	6423		256·9	
20	6557	6455		258·2	
30	6843	6741		269·6	
50	7225	7123		284·9	
70	7461	7359		294·4	
190	8111	8009		320·4	
430	8556	8454		338·2	
1345	9013	8911		356·4	
2865	9289	9187		367·5	
4575	9441	9339		373·6	
5715	9497	9395		375·8	
8640	9568	9466	382·7	378·6	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

λ_{400} (I) $= \lambda_{400}$ (II) $+ 4{\cdot}1$

Versuch 6.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{8000}$ K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 000019_0$.

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	$0 \cdot 000538_9$	$0 \cdot 000519_9$	215·6	208·0	Lösung klar, hellgelb.
2	560_0	541_0		216·4	
3	582_2	563_2		225·3	
4	601_5	582_5		233·0	
5	617_7	598_7		239·5	
6	632_4	613_4		245·4	
7	643_7	624_7		249·9	
8	654_1	635_1		254·0	
9	663_2	644_2		257·7	
10	671_3	652_3		260·9	
11	679_0	660_0		264·0	
12	685_1	666_1		266·4	
13	691_2	672_2		268·9	
14	696_4	677_4		271·0	
15	700_8	681_8		272·7	
20	720_1	701_1		280·4	
25	735_4	716_4		286·6	
30	745_8	726_8		290·7	
40	762_2	743_2		297·3	
160	826_7	807_7		323·1	
400	860_7	841_7		336·7	
1710	907_3	888_3		355·3	
2855	921_6	902_3		361·0	
4200	927_8	908_8		363·5	
8580	942_5	923_5		369·4	
11780	947_3	928_3	378·9	371·3	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

λ_{400} (I) $= \lambda_{400}$ (II) + 7·6

Versuch 7.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{4000}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 0000376$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0·0005657	0·0005281	226·3	211·2	Lösung klar, hellgelb.
2	6015	5639		225·6	
3	6331	5955		238·2	
4	6545	6168		246·7	
5	6708	6332		253·3	
6	6854	6478		259·1	
7	6979	6603		264·1	
8	7078	6702		268·1	
9	7165	6789		271·6	
10	7247	6871		274·8	
11	7314	6938		277·5	
12	7376	7000		280·0	
13	7433	7057		282·3	
14	7483	7107		284·3	
16	7579	7203		288·1	
20	7736	7360		294·4	
36	8086	7710		308·4	
60	8358	7982		319·3	
90	8531	8155		326·2	
165	8710	8334		333·4	
1485	9212	8836		353·4	
2630	9315	8939		357·6	
3975	9387	9011		360·4	
8355	9522	9146		365·8	
11555	9572	9196	382·9	367·8	Lösung klar, braun, kein Niederschlag.

λ_{400} (I) $= \lambda_{400}$ (II) $+ 15 \cdot 1$

Versuch 8.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{2000}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 1 \times 10_^6$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 0000755$ (Leitfähigkeit des K_2SO_4).

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0·000605$_2$	0·000529$_7$	242·1	211·9	Lösung klar, hellgelb.
2	649$_0$	573$_5$		229·4	
3	677$_8$	602$_3$		240·9	
4	699$_3$	623$_8$		249·5	
5	714$_7$	639$_2$		255·7	
6	726$_2$	650$_7$		260·3	Lösung klar, wird dunkler.
7	736$_3$	660$_8$		264·3	
8	744$_5$	669$_0$		267·6	
9	751$_6$	676$_1$		270·4	
10	757$_6$	682$_1$		272·8	
11	763$_8$	688$_3$		275·3	
12	769$_0$	693$_5$		277·4	
13	773$_6$	698$_1$		279·3	
14	777$_7$	702$_2$		280·9	
15	781$_3$	705$_8$		282·3	
20	798$_2$	722$_7$		289·1	
30	820$_9$	745$_4$		298·2	
45	842$_0$	766$_5$		306·6	
60	856$_9$	781$_4$		312·6	
120	885$_3$	809$_8$		323·9	
353	914$_2$	838$_7$		335·5	Lösung noch immer klar.
1910	940$_4$	864$_9$		346·0	Lösung wird trüb.
4320	956$_9$	881$_4$		352·6	Lösung trüb, gelbbrauner Niederschlag.
7520	968$_2$	892$_7$		357·1	
11530	977$_6$	902$_1$	391·0	360·8	Lösung klar, Niederschlag.

λ_{400} (I) $= \lambda_{400}$ (II) $+ 30 \cdot 2$

Versuch 9.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{800}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 1 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 0001828$.

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0·0006821	0·0004993	272·8	199·7	Lösung klar, hellgelb.
2	7522	5424		217·0	
3	7439	5611		224·4	
4	7566	5738		229·5	Lösung opalesziert.
5	7667	5839		233·6	
6	7736	5908		236·3	
7	7797	5971		238·8	
8	7849	6021		240·8	
9	7897	6069		242·8	
10	7941	6113		244·5	
15	8122	6294		251·8	Lösung wird trüb.
20	8267	6439		257·6	
30	8501	6673		266·9	
270	9569	7741		309·6	Lösung stark getrübt, aber kein Niederschlag.
1830	9869	8041		321·6	Lösung trüb, gelbbrauner Niederschlag.
4240	10059	8231		329·2	
7440	10196	8368		334·7	
11460	10311	8483	412·4	339·3	Lösung klar, Niederschlag.

λ_{400} (I) $= \lambda_{400}$ (II) $+ 73 \cdot 1$

Versuch 10.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu. $FeCl_3 + ^1/_{400}$ äqu. K_2SO_4.

$\varkappa_{H_2O} = 2 \cdot 0 \times 10^{-6}$.

$\varkappa'_{25} = 0 \cdot 0003567$.

t (Minuten)	I $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	II $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}$	λ_{400} (I)	λ_{400} (II)	Bemerkungen
1	0·000808$_0$	0·000451$_3$	323·2	180·5	Lösung klar, hellgelb.
2	843$_9$	487$_2$		194·9	Lösung opalesziert.
3	858$_9$	502$_2$		200·9	
4	871$_5$	514$_8$		205·9	
5	879$_5$	522$_8$		209·1	
32	940$_9$	584$_2$		233·7	Lösung stark trüb.
60	970$_9$	614$_2$		245·7	
90	995$_9$	639$_2$		255·7	
125	1013$_4$	656$_7$		262·7	Lösung undurchsichtig.
1065	1078$_2$	721$_5$		288·6	Lösung trüb, gelbbrauner Niederschlag.
2535	1098$_6$	741$_9$		296·8	
3960	1112$_5$	755$_8$		302·3	
5435	1119$_5$	762$_8$		305·1	
6940	1127$_6$	770$_9$		308·4	
11280	1141$_1$	784$_4$		313·8	
21555	1161$_9$	805$_2$		322·1	
25565	1165$_4$	808$_7$	466·2	323·5	Lösung klar, reichlicher, schmutziggelbbrauner Niederschlag.

λ_{400} (I) $= \lambda_{400}$ (II) $+ 142 \cdot 7$

Wie sich aus den mitgeteilten Tabellen oder anschaulicher aus den beigegebenen Figuren ergibt, ist der Einfluß der Gegenwart des SO_4''-Ions auf die zeitliche Hydrolyse ein außerordentlicher. Bereits der vorherige Zusatz von $^1/_{160000}$ Äqu. K_2SO_4 pro Liter bewirkt deutlich nachweisbare Änderungen im anfänglichen Verlauf der Leitfähigkeitskurven. Zusätze bis ungefähr $^1/_{3000}$ bis $^1/_{2000}$ äqu. beschleunigen die zeitliche Hydrolyse, ohne daß Trübung eintritt, stärkere bewirken Opaleszenz, Trübung und endlich Fällung. Von einer »Verzögerung« ist natürlich in diesen Lösungen nicht mehr die Rede, die zeitliche Hydrolyse setzt sofort stark nach dem Verdünnen ein und ist bereits in der ersten Minute zu einem großen Teil abgelaufen.

Ich bemerke, daß die Größenordnung des geringsten studierten Zusatzes von K_2SO_4 ungefähr die gleiche ist wie die der Elektrolytzusätze, welche bereits den Farbenumschlag der hochdispersen roten Goldsollösungen in Blau bewirken, ohne daß Fällung eintritt. Ferner möchte ich darauf hinweisen, daß diese katalytische Wirkung der SO_4''-Ions unter Umständen direkt zur Bestimmung kleiner Mengen dieses Ions dienen kann. Diese Methode ist natürlich auch auf andere zwei- oder höherwertige Anionen anwendbar und kann, was Empfindlichkeit betrifft, vollkommen konkurrieren mit der H'- und OH'-Katalyse bei der Esterverseifung.

Neben den Werten der experimentell ermittelten spezifischen Leitvermögen $\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$ sind in den mitgeteilten Versuchen noch angeführt die Werte für das Äquivalentleitvermögen des $FeCl_3$ allein, berechnet unter der Voraussetzung, daß sich das Gesamtleitvermögen der $FeCl_3 - K_2SO_4$-Lösung additiv zusammensetzt aus dem unverändert bleibenden Leitvermögen des K_2SO_4 und dem sich im Verlaufe der Hydrolyse ändernden des $FeCl_3$, also

$$\lambda(II) = \frac{\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O} - \varkappa'_{25}}{\eta}.$$

Der Umstand nun, daß die Schlußwerte der $\lambda(II)$ unverhältnismäßig klein werden mit wachsendem K_2SO_4-Zusatz, brachte mich auf den Gedanken, daß diese ganze Rechnungsweise kaum auch nur annähernden Wert besitzt. Die Ursache

dafür dürfte wohl die sein, daß es gar nicht statthaft ist, vom Gesamtleitvermögen das des K_2SO_4 abzuziehen; denn es wurde ja schon anderweitig gefunden, daß gerade die fällend wirkenden Ionen aus der Lösung weitgehend durch Adsorption entfernt werden. In der Tat bekommt man bei den Versuchen 1 bis 8 mit der $^1/_{800}$ n. $FeCl_3$-Lösung und bei den Versuchen 1 bis 9 mit der $^1/_{400}$ n. $FeCl_3$-Lösung einander viel näher liegende Werte für das Äquivalentleitvermögen des $FeCl_3$ allein, wenn man

$$\lambda\,(\mathrm{I}) = \frac{\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}}{\eta}$$

bildet, wie folgende kleine Zusammenstellung aus den früheren Tabellen zeigt:

Versuch Nr.	Versuchs-dauer in Minuten	λ_{800} (I)	Versuch Nr.	Versuchs-dauer in Minuten	λ_{400} (I)
1	3860	409·9	1	11493	397·3
2	5720	409·3	2	14150	398·0
3	6790	403·9	3	12930	395·8
4	7130	402·5	4	9824	393·0
5	8170	395·4	5	8640	382·7
6	5340	398·7	6	11780	378·9
7	7191	408·0	7	11555	382·9
8	5580	409·7	8	11530	391·0
			9	11460	412·4

Daß also zum Schluß das Leitvermögen der mit K_2SO_4 versetzten Lösungen das der reinen $FeCl_3$-Lösung nicht erreicht, mag wohl zu einem großen Teile dem angeführten Umstand zuzuschreiben sein. Übrigens habe ich dafür noch eine Stütze in anderen Experimenten gefunden.

Wie gezeigt wurde, ist eine verdünnte Eisenchloridlösung nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse nichts anderes als ein

Eisenhydroxydsol, welches, wie seine Leitfähigkeit beweist, noch die äquivalente Menge freie Säure enthält. Wenn man jetzt — nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse — dieses Sol mit Sulfation in irgendeiner Form versetzt, so nimmt natürlicherweise die Leitfähigkeit um einen gewissen Betrag zu. Bald aber trübt sich die Lösung und es findet Ausflockung statt. Dabei bleibt aber die Leitfähigkeit nicht konstant, sondern nimmt ab, d. h. es verschwindet Elektrolyt aus der Lösung. Einige Beispiele sollen dieses Verhalten illustrieren.

Die $^1/_{400}$-n. Eisenchloridlösung 1 hatte, wie aus den früheren Tabellen ersichtlich, nach 11.493 Minuten eine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa = 0{\cdot}000993_3$. Nun wurde 1 cm^3 0·4 äqu.-n. H_2SO_4 auf 400 cm^3 Lösung zugesetzt, so daß die Lösung 0·001 n. an Schwefelsäure wurde. Das Leitvermögen stieg um $0{\cdot}000358_2$ (statt rund um 0·000400, wie dieser Konzentration entsprechen sollte!), aber diese Zunahme wurde im Verlauf der Zeit immer kleiner; sie betrug:

nach	100 Minuten	.....	$0{\cdot}000349_3$
»	1040	»	335_9
»	4000	»	326_9
»	6920	»	320_9

und nach 8250 Minuten nur mehr $0{\cdot}000318_7$, wobei immer noch kein Gleichgewicht eingetreten war.

Die $^1/_{800}$ n. Eisenchloridlösung *b* hatte zum Schluß nach 11.175 Minuten ein $\varkappa = 0{\cdot}0005045$. Zusatz von 28 *mg* $LiSO_4$ zu 400 cm^3 der Lösung, welche dadurch auch zirka $^1/_{800}$ n. an Sulfat wurde, bewirkte ein Ansteigen der Leitfähigkeit um 0·000094. Es trat bald Ausflockung ein, wobei gleichzeitig dieser Zuwachs kleiner wurde; er betrug

nach 1486 Minuten .....0·0000905
und » 4336 » nur mehr 0·000088,

wobei wiederum noch kein Gleichgewicht eingetreten war.

Daß wirklich das SO_4''-Ion die Fällung bewirkt, zeigte folgender Versuch: Die $^1/_{1600}$ n. Eisenchloridlösung *a* zeigte zum Schluß, wie früher mitgeteilt, $\varkappa = 0{\cdot}000247$. Zusatz von

$18^1/_2$ *mg* festes KCl, wodurch die Lösung auch $^1/_{1600}$ n. an KCl wurde, bewirkte ein Ansteigen der Leitfähigkeit um 0·000081. Dieser Wert blieb 3100 Minuten hindurch konstant und es trat weder Trübung noch Ausflockung ein. Auch ein weiterer gleicher Zusatz von KCl bewirkte keine Fällung und der Zuwachs der Leitfähigkeit von 0·000088 blieb wieder konstant. Dagegen trat sofort Ausflockung ein, als nunmehr 1 cm^3 0·4 n. H_2SO_4 zu den 400 cm^3 Lösung gegeben wurde. Gleichzeitig verringerte sich der dadurch bewirkte neuerliche Zuwachs der Leitfähigkeit von 0·000390 auf 0·000381 innerhalb 6200 Minuten. Natürlich ist diese Verringerung bedeutend kleiner als bei der $^1/_{400}$ n. Lösung, die als erstes Beispiel angeführt wurde, weil ja nur der vierte Teil an adsorbierendem Hydroxyd vorhanden ist.

Zum Schluß sei noch als viertes Beispiel die $^1/_{400}$ n. Eisenchloridlösung *c* angeführt, welche noch vor vollständigem Ablauf der zeitlichen Hydrolyse nach 2818 Minuten und bei einem Stande von $\varkappa = 0{\cdot}000915$ mit so viel K_2SO_4 versetzt wurde, daß die Lösung auch $^1/_{400}$ n. an K_2SO_4 wurde. Einerseits müßte die weitergehende zeitliche Hydrolyse ein weiteres Ansteigen der Leitfähigkeit zur Folge haben, andrerseits die die Fällung begleitende oder verursachende Adsorption aber eine Verringerung von $\varkappa$ bewirken. In Wirklichkeit ist die Geschwindigkeit des zweiten Vorganges größer, so daß anfangs während der Ausflockung die Leitfähigkeit abnimmt, während sie später wieder eine Zunahme erfährt, wie folgende Zahlen zeigen:

Zeit nach dem Zusatz (Minuten)	1	14	44	64	1057	2457	3922	9867
Zuwachs von $\varkappa$	0·000233	224	221	219	238	257	267	292

Die bisherigen Versuche mit Eisenchloridlösungen — um noch einmal zu rekapitulieren — haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

Durch vorherigen Zusatz eines für Eisenhydroxydsole dispersitätsvermindernden Anions — studiert wurde SO_4'' durch Anwendung von K_2SO_4 — werden die bekannten »Verzögerungserscheinungen« bei Beginn der zeitlichen Hydrolyse

abgekürzt oder zum Verschwinden gebracht, also die zeitliche Hydrolyse beschleunigt. Dagegen bleiben die Schlußwerte der Leitfähigkeit unter den Werten für die reinen $FeCl_3$-Lösungen ohne Zusatz. Die dafür gegebene Erklärung, daß dieser Umstand durch die Adsorption des fällend wirkenden Ions bedingt ist, findet eine Stütze darin, daß umgekehrt der Zusatz von SO_4'' zu Eisenchloridlösungen nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse eine Ausflockung der entstandenen kolloiden Eisenhydroxydlösung bedingt, unter gleichzeitigem Abnehmen der Gesamtleitfähigkeit.

Es erübrigt nunmehr noch die Mitteilung einiger Experimente, welche die Schutzwirkung der Gelatine auch bei $FeCl_3$-Lösungen dartun sollen.

Versuch I.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu.-n. Eisenchlorid, 1% Gelatine, $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}000031$.

t (Minuten)	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$
1	$0{\cdot}000225_3$	0·000194
45	225_3	—
210	225_5	—
1338	226_3	195
7200	230_0	199

Wie man sieht, verändert eine mit 1% Gelatine versetzte $^1/_{400}$ n. $FeCl_3$-Lösung im Vergleich zur rein wässerigen ihr Leitvermögen nur minimal. Auch geht die Farbe nicht zum Schluß in Braun über, sondern die Lösung bleibt ständig klar gelb.

Da ich, wie schon einmal erwähnt, gefunden, daß in so starker Gelatinelösung das Leitvermögen der Säure an und für sich stark verkleinert ist im Vergleich zur rein wässerigen Säurelösung, so habe ich bei folgendem Versuch mit einem kleinen Gelatinezusatz diese Verringerung des Leitvermögens experimentell bestimmt und dann in Rechnung gezogen.

Versuch II.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu.-n. Eisenchlorid, $^1/_{10}$ % Gelatine, $\varkappa'_{25} = 0{\cdot}0000065$.

t (Minuten)	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{25} - \varkappa'_{25}$	Bemerkungen
1	0·0004581	0·0004516	
2	4609	4544	
3	4631	4566	
4	4648	4583	
5	4661	4596	
17	4725	4660	
30	4759	4694	
69	4810	4745	
110	4855	4790	
980	5401	5336	
4240	6399	6334	
11525	6971	6906	
18775	7156	7091	
21200	7186	7121	Lösung klar, kein Niederschlag.

Zum Vergleich dazu wurde nun die Leitfähigkeit einer $^1/_{400}$ n. Salzsäure in derselben $^1/_{10}$ %-Gelatinelösung bestimmt und gefunden:

$$\varkappa_{25} = 0{\cdot}0008090, \quad \varkappa_{25} - \varkappa'_{25} = 0{\cdot}0008025,$$

während bekanntlich in rein wässeriger Lösung

$$\varkappa_{25} = \text{zirka } 0{\cdot}001000$$

beträgt.

Es ist somit die Leitfähigkeit der $^1/_{400}$ n. HCl in $^1/_{10}$ % Gelatinelösung nur rund 80% von der in rein wässeriger Lösung. Infolgedessen müssen auch die Leitfähigkeitszunahmen bei der zeitlichen Hydrolyse der $FeCl_3$-Lösung, die mit $^1/_{10}$ % Gelatine versetzt ist, eo ipso hinter den Leitfähigkeitszunahmen in rein wässeriger Lösung zurückbleiben. Wie aber folgende Nebeneinanderstellung zeigt, sind die wirklich beobachteten

Zunahmen unverhältnismäßig kleiner, als daß sie durch diesen Umstand allein bedingt sein könnten.

Das Leitvermögen der $^1/_{400}$ n. $FeCl_3$-Lösung nimmt zu

in der rein wässerigen Lösung (1):

			von 0·000519		
nach	30	Minuten	um 0·000075 = (15%)	der überhaupt möglichen Zunahme	
»	110	»	» 226 = (46%)		
»	980	»	» 376 = (77%)		
»	zirka 4200	»	» 432 = (88%)		
»	» 11000	»	» 473 = (97%)		
»	∞	»	» 490 = (100%)		

in der $^1/_{10}$%-Gelatinelösung:

			von 0·000452		
nach	30	Minuten	um 0·000018 = (5%)	der überhaupt möglichen Zunahme	
»	110	»	» 28 = (8%)		
»	980	»	» 82 = (23%)		
»	zirka 4200	»	» 182 = (52%)		
»	» 11000	»	» 239 = (68%)		
»	∞	»	» 351 = (100%)		

Somit ist die verhältnismäßige Zunahme der Leitfähigkeit in der Gelatinelösung nach 30 Minuten nur der dritte Teil, nach 110 Minuten gar nur der sechste Teil und nach 980 Minuten noch immer weniger als der dritte Teil der entsprechenden Zunahme in derselben Zeit beim parallelen Versuch mit der rein wässerigen Lösung, ein Umstand, der sich ungezwungen wohl nur durch die Schutzwirkung der Gelatine erklären läßt.

Zum Schluß will ich noch einen dritten Versuch mitteilen, der die Schutzwirkung der Gelatine dartut in einem Falle, wo die Lösung neben dem $FeCl_3$ noch K_2SO_4 enthielt.

Versuch III.

Lösung: $^1/_{400}$ äqu.-n. Eisenchlorid+0·004 äqu.-n. K_2SO_4.
0·5% Gelatine, $\varkappa'_{25} = 14 \cdot 6 \times 10^{-6}$, $\varkappa''_{25} = 0 \cdot 000567$ (Leitfähigkeit von Gelatine+K_2SO_4).

t (Minuten	$\varkappa_{25}$ (Gesamtleitvermögen)	Bemerkungen
1	0·0007305	
38		
1020	7314	
2858	7327	Lösung klar, gelb, kein Niederschlag.

Während der 2858 Minuten Versuchsdauer ist also das Leitvermögen nur um $2 \cdot 2 \times 10^{-6}$ gestiegen, während in dem ungefähr analogen Versuch $10\ {}^1/_{400}\ FeCl_3 + {}^1/_{400}\ K_2SO_4$ in rein wässeriger Lösung das Leitvermögen in der Zeit von 2535 Minuten um 293×10^{-6} ansteigt. Ich habe nun gefunden, daß in derselben $0 \cdot 5\%$ Gelatinelösung das Leitvermögen einer ${}^1/_{400}$ n. HCl nur etwa 30% von dem in reinem Wasser beträgt ($\varkappa = 0 \cdot 000304$ gegen rund $0 \cdot 001000$). Man kann also bei dem Gelatineversuch auch nur eine Leitfähigkeitszunahme von rund 100×10^{-6} erwarten. Wenn sie statt dessen in Wirklichkeit nur den 50. Teil beträgt, so kann man dies wieder wohl nur der Schutzwirkung der Gelatine zuschreiben.

Eingehendere Versuche, auch mit Kieselsäure als Schutzkolloid, sind in Aussicht genommen.

Versuche mit Eisenacetat.

Nachdem der Einfluß fremder Elektrolyte bei der zeitlichen Hydrolyse des Eisenchlorids sichergestellt war, erschienen die schwankenden Resultate, die früher mit den Acetaten erhalten wurden, in einem anderen Lichte. Bei den Acetaten, die durch doppelte Umsetzung erhalten werden, ist ja dieser Einfluß niemals auszuschalten. Dagegen fällt er weg, wenn man die Acetate durch Auflösen des gut ausgewaschenen Hydroxyds in Essigsäure darstellt, wobei man allerdings im allgemeinen Lösungen erhält, die Base und Säure nicht genau im selben Verhältnis enthalten.

Durch Fällung von Eisenchlorid mit Ammoniak dargestelltes Eisenhydroxyd wurde so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser die Leitfähigkeit $2-3 \times 10^{-6}$ zeigte, dann in Essigsäure aufgelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Es entstand eine klare, braunrote Eisenacetatlösung, welche an Eisen $1 \cdot 034$, an Essigsäure ungefähr $1 \cdot 37$ n. war. Von dieser Lösung wurden $2\ cm^3$, respektive $5\ cm^3$ auf $400\ cm^3$ verdünnt und in diesen Lösungen die zeitliche Hydrolyse verfolgt. Folgende zwei Tabellen geben die Resultate wieder.

Lösung *A* (enthält 2 *cm*³ der Stammlösung).

$\varkappa_{H_2O} = 2{\cdot}0 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	Bemerkungen
1/2	0·0001007	Ein Kontrollversuch unter gleichen Umständen gab nahezu vollkommen gleiche Resultate.
1	1028	
2	1041	
3	1048	
4	1050	
5	1053	
13	1063	
23	1068	
33	1071	
1014	1099	
2304	1119	
3774	1151	
6759	1199	
11064	1220	
17124	1229	Die Lösung bleibt klar bis zum Schluß, es tritt weder Trübung noch Fällung auf.
24300	1233	

Lösung *B* (enthält 5 *cm*³ der Stammlösung).

$\varkappa_{H_2O} = 2{\cdot}0 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$\varkappa_{25} - \varkappa_{H_2O}$	Bemerkungen
1/2	0·0001579	
1	1587	
4	1616	
6	1632	
10	1644	
20	1661	
60	1686	
270	1713	
1590	1765	
3210	1843	Die Lösung bleibt klar braun bis zum Schluß. Keine Trübung und Fällung.
14640	1974	

Wären die beiden Lösungen vollständig hydrolysiert, so würde

A 0·00685-n.,
B 0·0177-n.

an Essigsäure sein und es müßte ihnen ein spezifisches Leitvermögen

$$\varkappa_A = 0{\cdot}000131$$
$$\varkappa_B = 0{\cdot}000210$$

zukommen (berechnet nach Kohlrausch-Holborn).

Wie man aus obigen beiden Tabellen sieht, ist also das Leitvermögen der beiden Lösungen A und B noch kleiner, als dem Gehalt an Essigsäure entspricht, und nähert sich erst im Verlauf der auftretenden zeitlichen Hydrolyse den angegebenen Werten von $\varkappa_A$ und $\varkappa_B$. Durch diesen Vorgang zerfällt also nicht etwa in Lösung vorhandenes stark dissoziertes Eisenacetat in freie Säure und Base, sonst müßten sich die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten von oben herunter dem für die freie Säure nähern. Für die von mir gegebene Erklärung der zeitlichen Hydrolyse aber bilden diese Ergebnisse eine schöne Bestätigung, es verläuft eben dieser Vorgang in derselben Weise wie beim Eisenchlorid.

Bei der Ausflockung der beiden Lösungen zum Schluß des Versuches durch Zusatz von Sulfation findet sich wieder die schon bei den Eisenchloridlösungen gefundene Erscheinung, daß die Zunahme der Leitfähigkeit, welche durch den Zusatz bewirkt wird, mit der Zeit zurückgeht. So bewirkte ein Zusatz von 1 cm^3 0·4 äqu.-n. K_2SO_4-Lösung zur Lösung A ein Ansteigen der Leitfähigkeit um 116×10^{-6} (statt rund 150×10^{-6}!), ein Zuwachs, der sich nach 1100 Minuten auf 113×10^{-6} verringerte. Stärkere Wirkung brachte natürlich der Zusatz von 1 cm^3 0·4 äqu.-n. H_2SO_4 zur Lösung B hervor, hier erfuhr das Leitvermögen einen Zuwachs von 130×10^{-6}, welcher nach 1610 Minuten auf 118×10^{-6} zurückging.

Ich konnte also in Eisenacetatlösungen ein Abnehmen der Leitfähigkeit nur dann konstatieren, wenn durch Elektrolytzusatz Fällung eintritt, hervorgerufen durch Adsorption an das

ausfallende Hydroxyd. Ob unter Umständen außer dem fällenden Elektrolyt auch die eigene abgespaltene Säure der Lösung, sei es durch Adsorption, sei es durch Bildung basischer Salze, entzogen wird, bleibt späteren Versuchen überlassen.

Notiz.

G. Carrara und G. R. Vespignani (Gazz. chim. ital., *30*, 35 [1900]; Ref. v. Abegg, Z. f. physik. Chem., *36*, 103 [1901]) finden auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und der katalytischen Wirkung auf Methylacetat als Hydrolysengrad in $^1/_{50}$ n. Lösung folgende Werte:

	$100x$
$FeCl_3$	29·5
$FeCl_3 + Fe(OH)_3$	13·5
$Fe_2(SO_4)_3$	22·3
$Fe_2(SO_4)_3 + Fe(OH)_3$	0·9!!
$Al_2(SO_4)_3$	2·6
$Al_2(SO_4)_3 + Al(OH)_3$	0·67

Im Referat darüber bemerkt Abegg: Bemerkenswert ist die schon von Ley (*30*, 193) und Bruner (*32*, 133) konstatierte Tatsache, daß Sulfate weniger als Chloride hydrolysiert sein können; auch ist der Zusatz von freier Base von erheblich verschiedener Wirkung.

Nun haben meine Versuche gerade die außerordentliche Wirkung des SO_4'' auf die Hydrolyse gezeigt, die in Zusammenhang steht mit der von Freundlich konstatierten Tatsache, daß gerade die fällenden Ionen stark adsorbiert werden. Es kann also sehr wohl das Sulfat weiter hydrolysiert sein als das Chlorid; da aber die abgespaltene H_2SO_4 stärker adsorbiert wird als HCl, so ist scheinbar zu wenig $H^·$ in der Lösung vorhanden, wie die Katalyse ergibt. Auch der große Einfluß des zugesetzten $Fe(OH)_3$ ist verständlich, es wird dann eben noch mehr H_2SO_4 adsorbiert, die dann für die Katalyse zum Fehlen kommen.

Zusammenfassung.

1. Nach einer kurzen Übersicht über die bisherigen Theorien der zeitlichen Hydrolyse wird eine neue Erklärung

dieses Vorganges für die Lösungen solcher Salze gegeben, bei denen das eine Hydrolysenprodukt in kolloider Form auftritt. Die Änderung des elektrischen Leitvermögens solcher Lösungen mit der Zeit soll bedingt sein durch die Dispersitätsänderung des Kolloids und der damit sich ebenfalls ändernden Adsorption des anderen Hydrolysenproduktes.

2. Zur Prüfung obiger Theorie werden Versuche mit Eisenammoniumalaun und Eisenchlorid mitgeteilt, welche zeigen, daß einerseits Zusatz von Schutzkolloiden, welche bekanntlich Änderungen der Dispersitätsgrades verzögern, auch die zeitliche Hydrolyse verlangsamen, andrerseits vorheriger Zusatz eines »fällenden« Ions — studiert wurde SO_4'' — die zeitliche Hydrolyse beschleunigen. Dagegen hat Ausflockung des Kolloids durch SO_4'' nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse ein allmähliches Abnehmen der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge, eine Erscheinung, die in Analogie mit anderen Kolloidfällungen durch die Adsorption des fällenden Elektrolyten erklärt wird.

3. Es wurde gezeigt, daß infolge der Empfindlichkeit der »Sulfatwirkung« die Verfolgung der zeitlichen Hydrolyse des Eisenchlorids unter Umständen einen Weg darbietet zum Nachweis außerordentlich kleiner Mengen dieses Ions sowie voraussichtlich auch anderer mehrwertiger Anionen.

4. Es wurde gezeigt, daß Versuche mit Eisenacetat als einem Salz mit schwacher Säure ebenfalls im Einklang mit der gegebenen Erklärung der zeitlichen Hydrolyse stehen.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. Rothmund für das Interesse an dieser Untersuchung und die Förderung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

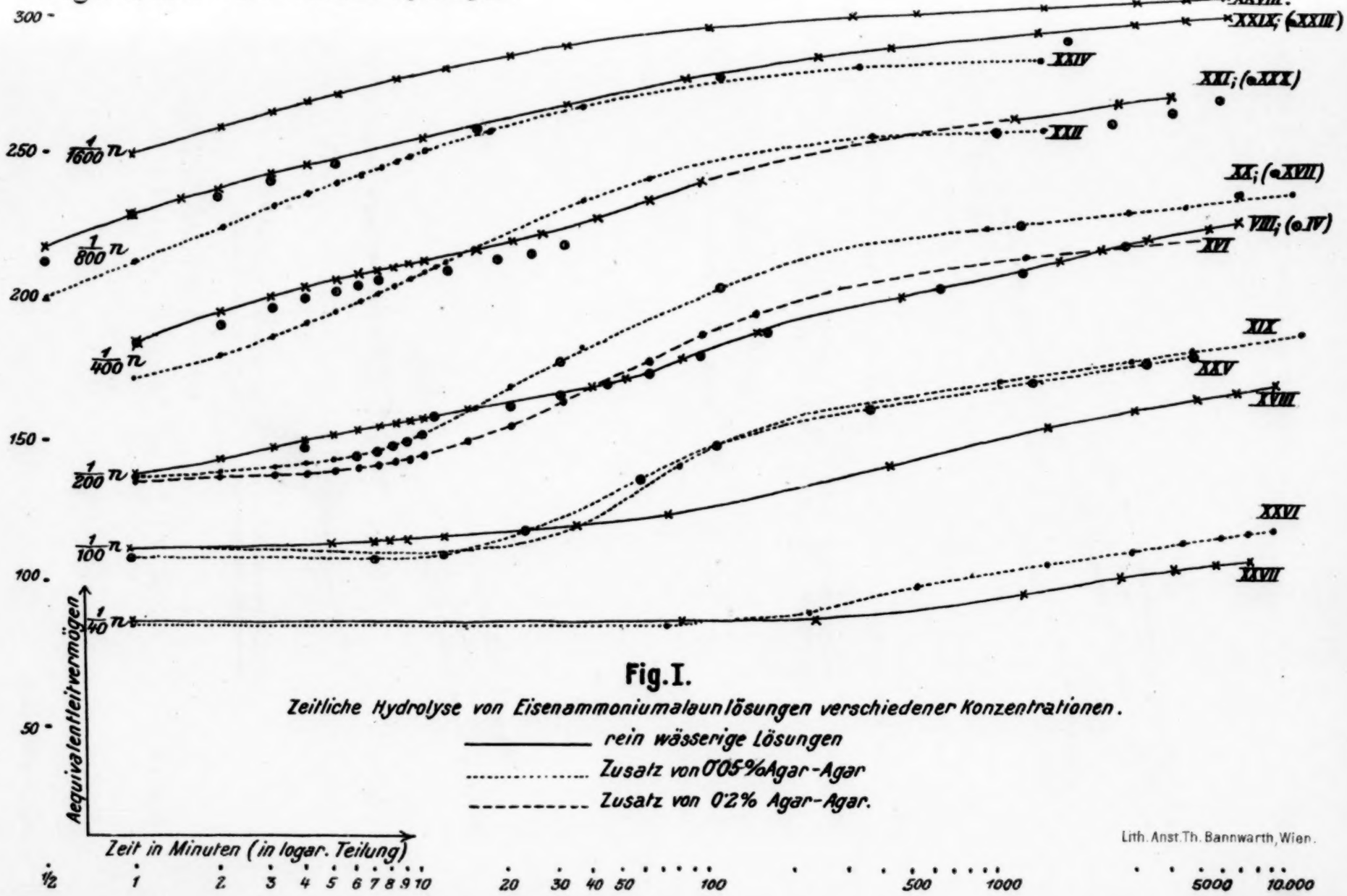


Fig. I.

Zeitliche Hydrolyse von Eisenammoniumalaunlösungen verschiedener Konzentrationen.

——— *rein wässerige Lösungen*

..... *Zusatz von 0·05% Agar-Agar*

– – – – *Zusatz von 0·2% Agar-Agar.*

Lith. Anst. Th. Bannwarth, Wien.

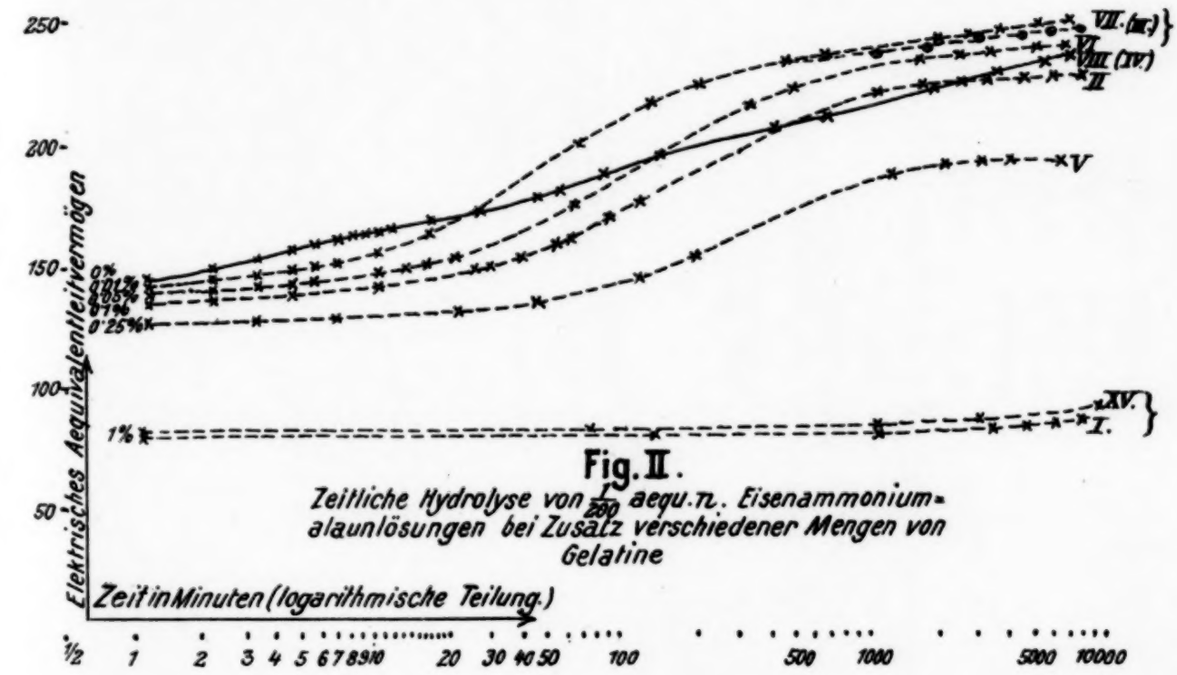


Fig. II.

Zeitliche Hydrolyse von $\frac{1}{200}$ aequ. n. Eisenammonium-alaunlösungen bei Zusatz verschiedener Mengen von Gelatine

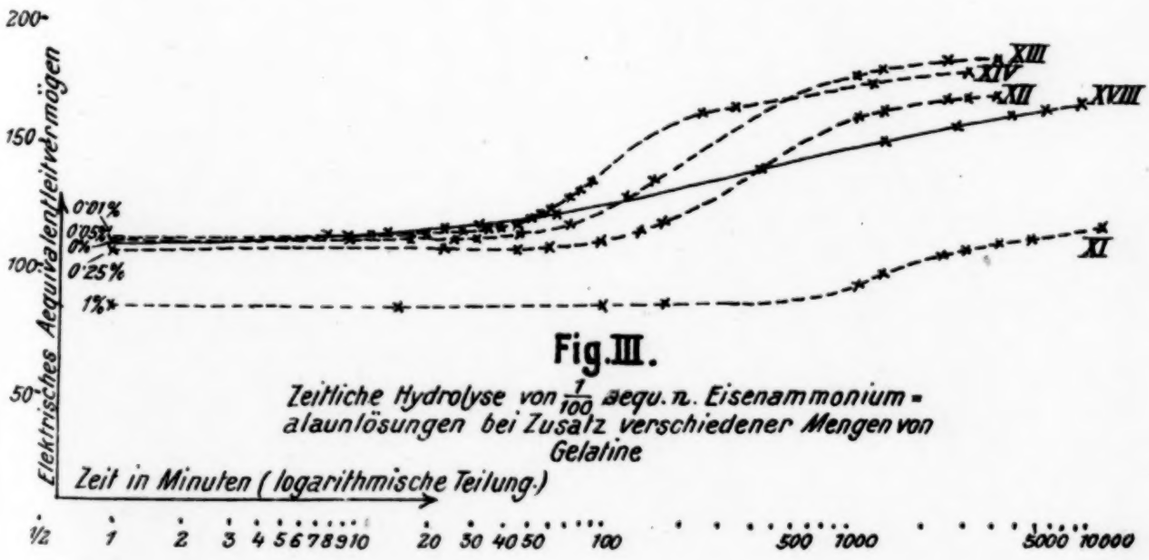


Fig. III.

Zeitliche Hydrolyse von $\frac{1}{100}$ aequ. n. Eisenammonium-alaunlösungen bei Zusatz verschiedener Mengen von Gelatine

Lith. Anst. Th. Bannwarth, Wien.

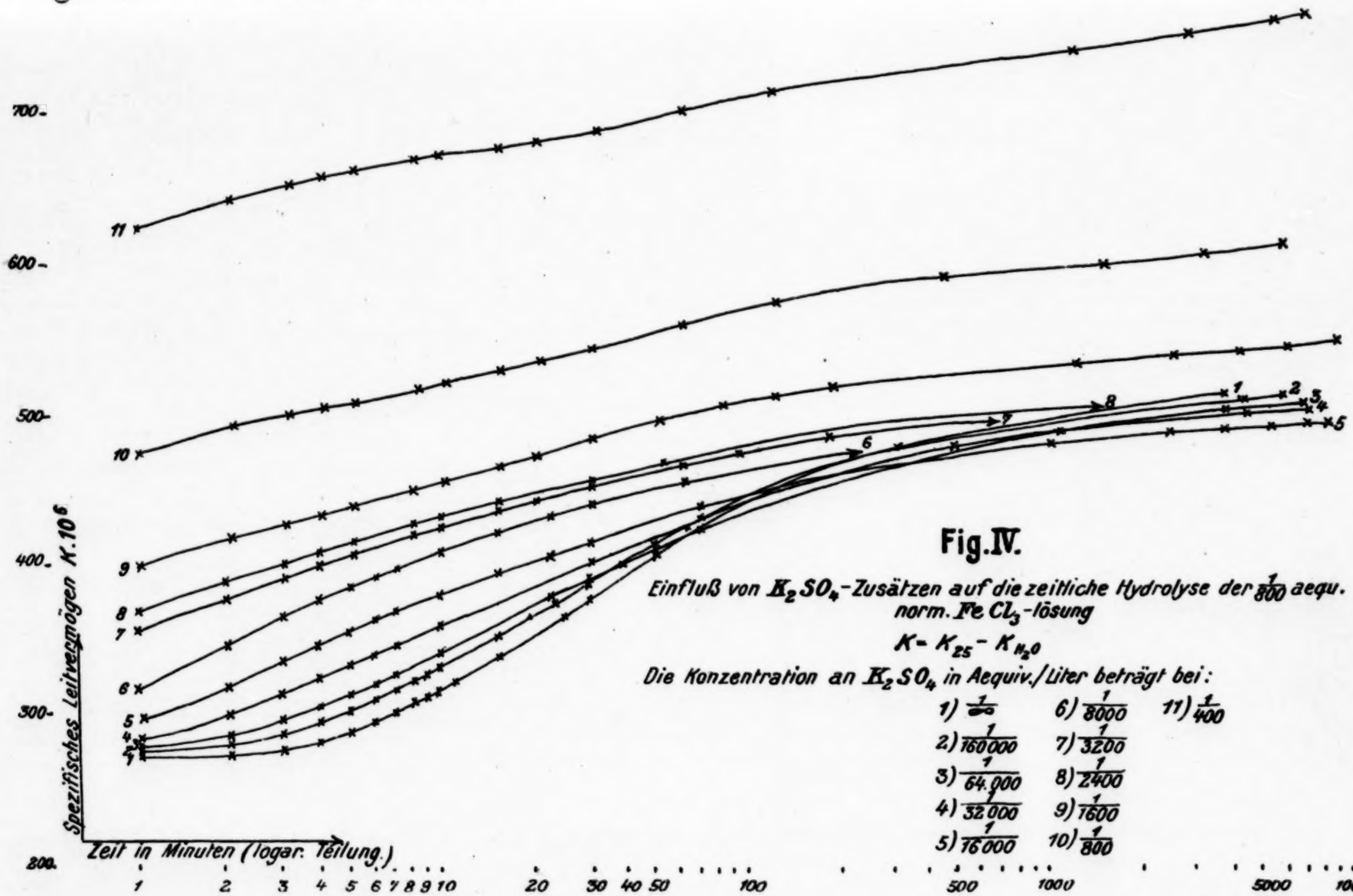


Fig. IV.

Einfluß von K_2SO_4-Zusätzen auf die zeitliche Hydrolyse der $\frac{1}{800}$ aequ. norm. $FeCl_3$-lösung

$K = K_{25} - K_{H_2O}$

Die Konzentration an K_2SO_4 in Aequiv./Liter beträgt bei:

1) $\frac{1}{\infty}$
2) $\frac{1}{160000}$
3) $\frac{1}{64000}$
4) $\frac{1}{32000}$
5) $\frac{1}{16000}$
6) $\frac{1}{8000}$
7) $\frac{1}{3200}$
8) $\frac{1}{2400}$
9) $\frac{1}{1600}$
10) $\frac{1}{800}$
11) $\frac{1}{400}$

Lith. Anst. Th. Bannwarth, Wien.

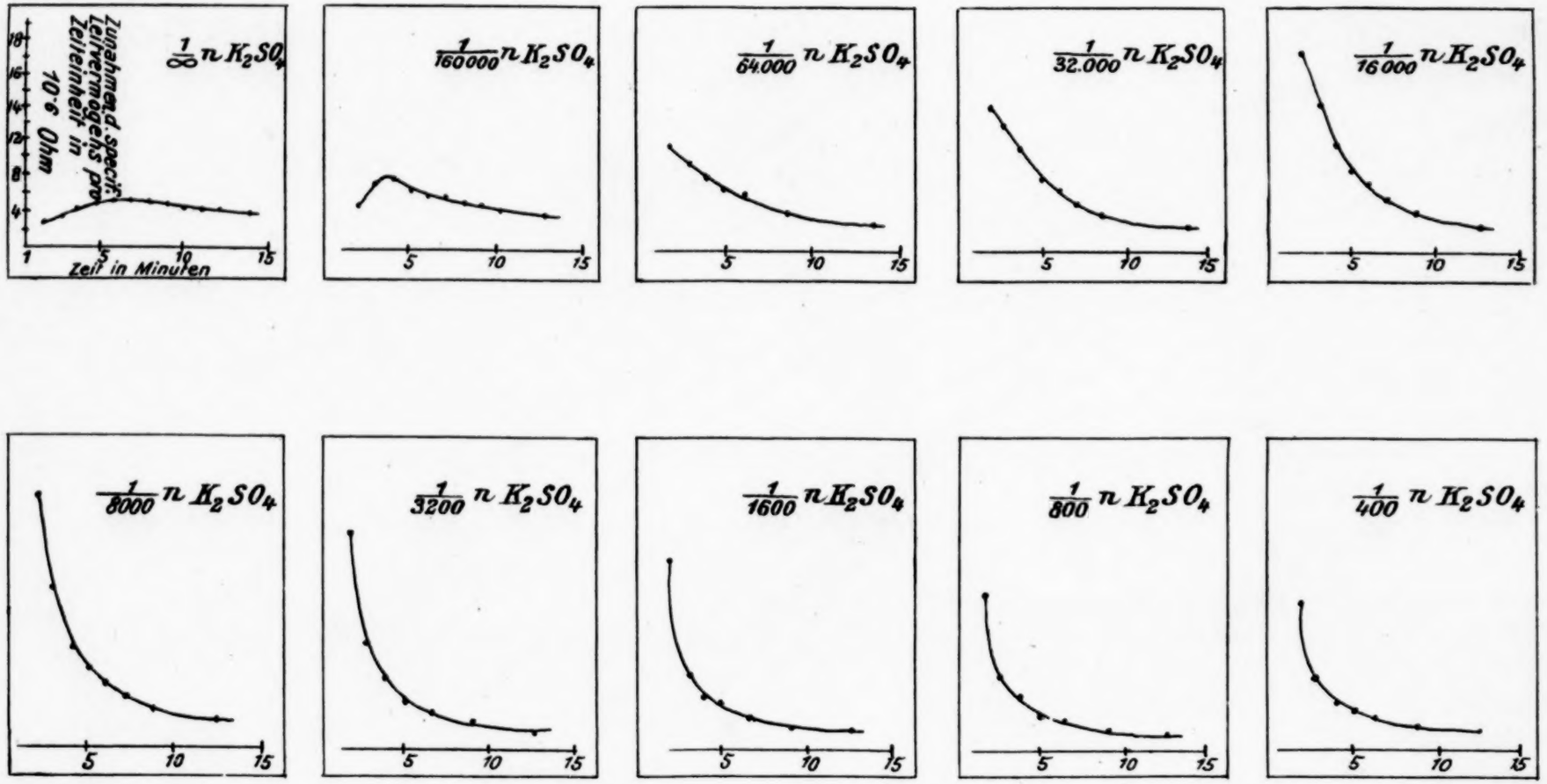


Fig. V.

Leitfähigkeitsänderungen pro Zeiteinheit einer $\frac{1}{800}$ equiv.-n $FeCl_3$-lösung bei verschiedenen K_2SO_4-konzentrationen.

Lith. Anst. Th. Bannwarth, Wien.

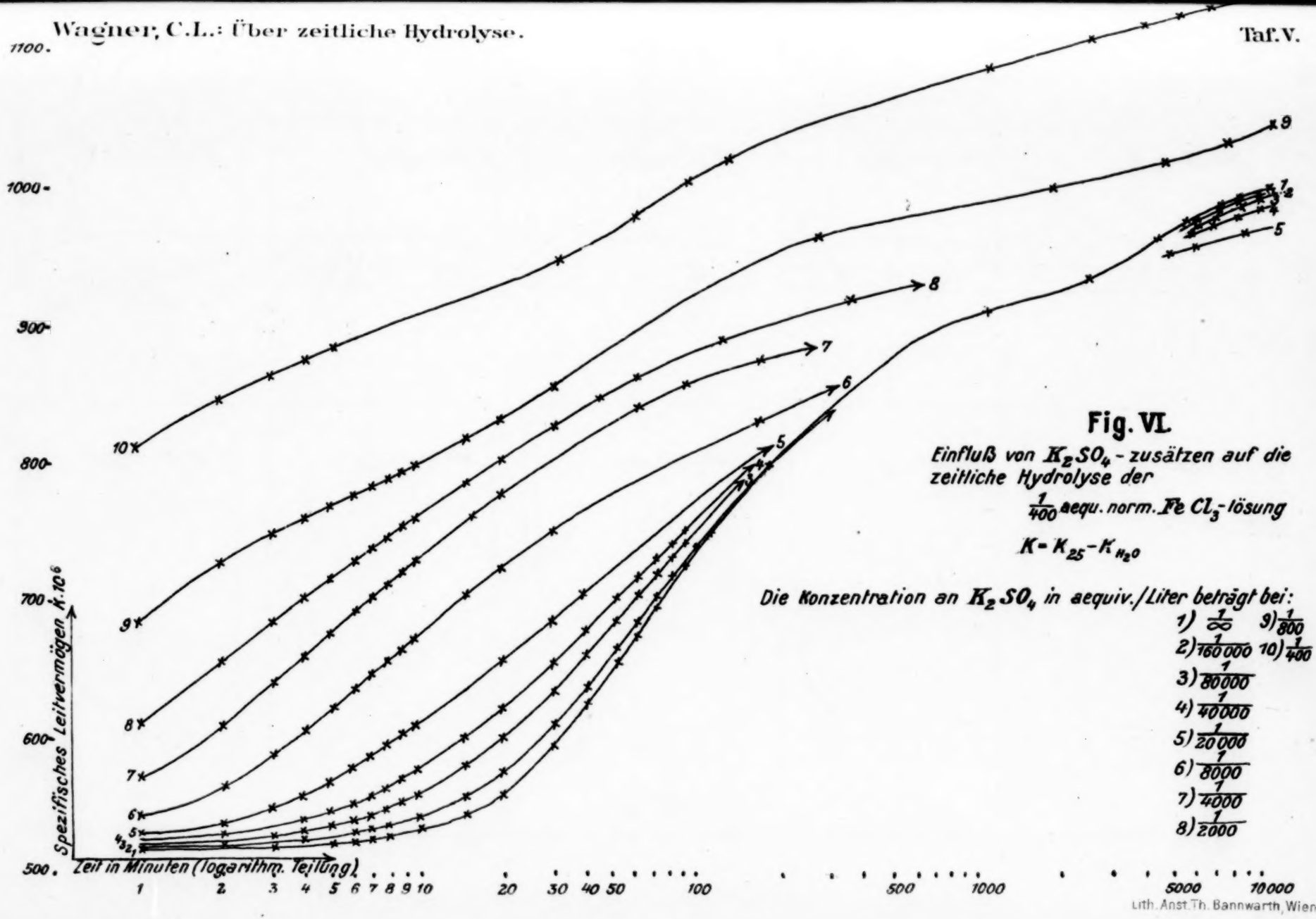


Fig. VI.

Einfluß von K_2SO_4-zusätzen auf die zeitliche Hydrolyse der

$\frac{1}{400}$ *aequ. norm.* $FeCl_3$*-lösung*

$K = K_{25} - K_{H_2O}$

Die Konzentration an K_2SO_4 *in aequiv./Liter beträgt bei:*

1) $\frac{1}{\infty}$ 9) $\frac{1}{800}$
2) $\frac{1}{160000}$ 10) $\frac{1}{400}$
3) $\frac{1}{80000}$
4) $\frac{1}{40000}$
5) $\frac{1}{20000}$
6) $\frac{1}{8000}$
7) $\frac{1}{4000}$
8) $\frac{1}{2000}$

Lith. Anst. Th. Bannwarth, Wien.

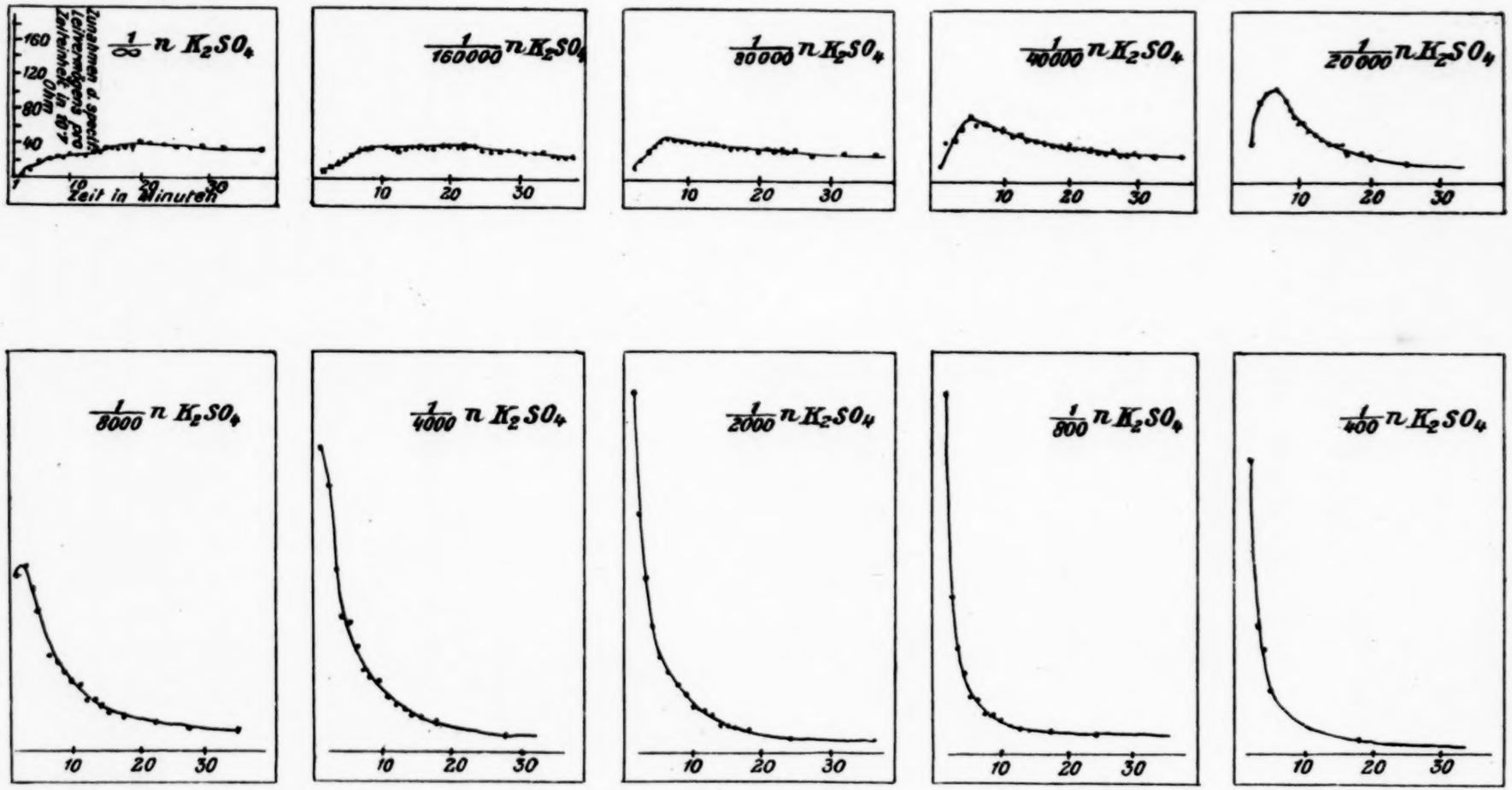


Fig. VII.

Leitfähigkeitsänderungen pro Zeiteinheit einer $\frac{1}{400}$ aequiv.-n $FeCl_3$-lösung bei verschiedenen K_2SO_4-konzentrationen.

Lith. Anst Th. Bannwarth, Wien.

Katalytische Studien. II.[1]

Bariumionenkatalyse

(Vorläufige Mitteilung)

von

E. Abel.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

In Verfolg meiner an die Jod-Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds[2] sich anschließenden Untersuchung über das energetische und kinetische Verhalten von Jod zu Wasserstoffsuperoxyd, über die ich bald ausführlich zu berichten gedenke, wurde ich zu der Frage nach der intermediären Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Superoxyde, insbesondere auf BaO_2 geführt, als dessen unmittelbares Hydrolysenprodukt ja H_2O_2 anzusehen ist. Die in dieser Hinsicht angestellten Versuchsreihen und Überlegungen ließen mir eine Deutung im Sinne der meines Wissens bisher nicht angenommenen Möglichkeit[3] der zumindest vorübergehenden Existenz von vierwertigen Bariumsalzen,

---

[1] Als »Katalytische Studien. I« ist die in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften erschienene Arbeit »Kinetik und Katalyse der Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion« (Bd. CXVI, Abt. II b, Juli 1907) zu betrachten.

[2] Zeitschr. f. Elektrochem., *14* (1908), 598.

[3] Vgl. beispielsweise die Handbücher der anorganischen Chemie, Abegg, II, 2, p. 243; Gmelin-Kraut, II, 2, p. 10. Es liegen, wie z. B. in Gmelin-Kraut (l. c.) mit Recht bemerkt wird, keine zwingenden Gründe vor, in Bariumsuperoxyd $\left(Ba\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}\right)$ vierwertiges Barium anzunehmen; siehe unter anderem A. Colson, Compt. rend., *137* (1903), 660. Vergl. indessen auch R. Luther und N. Schilow (Zeitschr. f. physik. Chem., *46* [1903], 812) und G. Bredig (Zeitschr. f. Elektrochem., *12* [1906], 587), wo — zwar nicht speziell an BaO_2 — die Möglichkeit von Isomeriefällen zwischen zweiwertigen »Peroxydaten« und vierwertigen echten »Superoxyden« diskutiert wird.

speziell von Bariumtetrajodid BaJ_4,[1] in wässeriger Lösung nicht ganz unwahrscheinlich erscheinen. Wiewohl nun allerdings mancherlei Bedenken, unter anderem auch die Stellung des Bariums im periodischen System, gegen die Annahme einer anderen als der Zweiwertigkeit des Bariums sprechen mochten,[2] so glaubte ich dennoch, dieselbe nicht kurzweg von der Hand weisen, sondern die Frage nach der Existenzmöglichkeit vierwertiger Bariumionen $Ba^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ auch nach anderer Richtung hin verfolgen zu sollen. Versuche, dieselben etwa direkt analytisch nachzuweisen, schienen von vornherein wenig aussichtsreich; ich suchte daher einen indirekten Weg einzuschlagen, der, weil bislang noch ohne sichere Richtungslinien, vielleicht nicht als streng wissenschaftlich, sicherlich nicht als eindeutig gelten mag, der aber unter Umständen auch in anderen Fällen zur Orientierung dienen könnte.

Da sich nämlich die vielfachen Katalysen von Oxydationsreaktionen zum allergrößten Teil ungezwungen auf Zwischenreaktionskatalysen zurückführen lassen, derart, daß der Katalysator dank seiner Fähigkeit, in mehreren Oxydationsstufen auftreten zu können, als »Sauerstoffüberträger« wirkt, und sich demzufolge ganz insbesondere die verschiedenwertigen Elemente als geeignete Katalysatoren für die mannigfaltigsten Oxydationsreaktionen erwiesen haben, so wird man umgekehrt die Fähigkeit, unter ähnlichen Umständen zu katalysieren, wohl nicht ohne Berechtigung als Hinweis auf die Möglichkeit eines Wertigkeitswechsels des betreffenden Katalysators ansehen dürfen. Von dieser Erwägung ausgehend, suchte ich einer allfälligen katalytischen Wirksamkeit von Bariumionen auf die Spur zu kommen, mit dem selbstverständlichen Vorhalt, in einem positiven Ergebnis vielleicht eine Andeutung, aber gewiß noch keinen Nachweis, in einem negativen Ergebnis

---

[1] Diese Verbindung wäre als $Ba^{\cdot\cdot\cdot\cdot}4J'$ natürlich wesentlich verschieden von dem mit ihr isomeren Polyjodid $Ba^{\cdot\cdot}J'J'_3$ (J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem., *20* (1902), 113; W. Herz und A. Kurzer, Zeitschr. f. Elektrochem., *16* (1910), 869).

[2] Die Existenz einwertiger Bariumverbindungen scheint indessen — allerdings nicht in wässeriger Lösung — sichergestellt zu sein (Guntz, Compt. rend., *136* (1903), 749; Ann. chim. phys. [8], *4* (1905), 5, *10* (1907), 439).

allerdings auch noch keine Widerlegung der Existenz vierwertiger Bariumionen sehen zu müssen.

Die große Zahl zunächst negativer Versuche mit Bariumsalzen als Katalysatoren verschiedentlicher, relativ langsam verlaufender Oxydationsprozesse kann hier um so eher übergangen werden, als ich ursprünglich den Begriff Katalysator offenbar zu enge faßte und dessen Konzentration nach Gepflogenheit kaum über 10^{-4} bis 10^{-5} normal steigerte. Erst als ich zu der von mir bereits anderweitig[1] untersuchten Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat überging, die beispielsweise durch Jodionen auch erst in erheblicher Konzentration des Katalysators auffallend beschleunigt wird, und ich in Analogie hierzu den Gehalt an Bariumsalz vermehrte, war in der Tat eine durch die Gegenwart von Bariumionen verursachte, sehr deutliche Reaktionsbeschleunigung unverkennbar. Über diese Bariumionenkatalyse soll in dieser vorläufigen Mitteilung berichtet werden, und zwar nur insoweit, als es zum qualitativen Nachweis dieser wohl überraschenden Katalyse erforderlich erscheint. Durchsichtige Fälle katalytischer Wirksamkeit von Bariumionen sowie überhaupt von Salzen der alkalischen Erdmetalle bei Oxydationsreaktionen in wässeriger Lösung scheinen bisher kaum bekannt geworden zu sein; sie waren auch nicht eigentlich zu vermuten, solange nicht das spurenweise Vorhandensein vierwertiger Bariumsalze in wässeriger Lösung und sohin die mögliche Rolle der Bariumionen als Zwischenreaktionskatalysatoren auf Grund anderweitiger Beobachtungen in Erwägung gezogen werden mußte; aus diesem Grunde mag auch die aus den quantitativen Beziehungen sich ergebende theoretische Durcharbeitung dieser Katalyse bis zum Abschluß der eingangs erwähnten Arbeiten verschoben bleiben.

Behufs Sicherstellung, daß die in Rede stehende Katalyse in der Tat durch Bariumsalz und nicht etwa durch eine ihm anhaftende Verunreinigung verursacht ist, schienen besondere Vorkehrungen um so mehr geboten, als es sich inzwischen

[1] Vgl. die Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, l. c.; ferner Zeitschr. f. Elektrochem., *18* (1912), 705, sowie meine in diesen Berichten demnächst erscheinenden, an der Hand derselben Reaktion durchgeführten »katalytischen Studien«.

herausgestellt hatte, daß, wie ich demnächst berichten werde, die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat insbesondere durch Kupferionen selbst in äußerst geringfügiger Konzentration stark beschleunigt wird. Es war mithin für besondere Reinheit der angewendeten Reagenzien Sorge zu tragen. Das Lösungswasser stammte aus durchwegs in Glasapparaten doppelt destilliertem Wasser; das Wasserstoffsuperoxyd war Merck'sches reinstes Präparat (30%, »absolut säurefrei«), als Thiosulfat diente Marke Kahlbaum »zur Analyse, mit Garantieschein«; die Essigsäure war aus Kahlbaum'schem reinstem Eisessig bereitet; auch für die übrigen jeweiligen Zusätze, wie $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 usw., dienten die reinsten Reagenzien vorzugsweise Kahlbaum'scher Provenienz, wo erhältlich, solche mit »Garantieschein«. Was die Bariumsalze selbst betrifft, so war einerseits auch hier selbstverständlich ganz besondere Reinheit der Präparate erforderlich, während andrerseits auch ein mehrfacher Wechsel der Bezugsquelle ratsam erschien, um sich vor möglichen Zufälligkeiten zu schützen. Es findet sich daher in den nachfolgenden Tabellen die Provenienz der Bariumsalze speziell angeführt.

Die Versuche wurden, soweit sie in dieser Mitteilung Platz finden, nicht im Thermostaten, sondern bei Zimmertemperatur ausgeführt, die Vergleichsversuche stets in unmittelbarer Aufeinanderfolge, nachdem alle Lösungen nachweislich die Zimmertemperatur angenommen hatten; die Temperatur war also durchaus übereinstimmend. Die Reaktion wurde durch Zusatz von Thiosulfat zu den entsprechend hergestellten Lösungen in Gang gesetzt; das gesamte Reaktionsvolum betrug, wo nichts anderes angegeben, stets 105 cm^3; die Zeitmessung, gerechnet vom Moment der Beendigung des Thiosulfatzusatzes bis zum Beginn der Titration, geschah mittels einer Stoppuhr, auf der noch Fünftelsekunden ablesbar waren; die Titration selbst, die mittels 0·1, beziehungsweise 0·2 normaler Jodlösung vorgenommen wurde, nahm etwa 20 Sekunden in Anspruch. Zwischen dem Wasserstoffsuperoxyd- und dem Thiosulfatzusatz ließ ich in der Regel 1 Minute verstreichen, welche Zeiteinhaltung sich indes als überflüssig erwies (vgl. Tabelle 5). Die in derselben Rubrik enthaltenen Doppelzahlen bedeuten

Parallelbestimmungen. Die Konzentrationen sind in Grammäquivalenten pro Liter angegeben.

Tabelle 1.

23° C.

Versuch Nr.	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	CH_3COOH	Versuchsanordnung	Abnahme von Thiosulfat
1	0·106	0·0238	0·0238	—	Nach 3 Minuten: 0·00726
2				$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum)[1] 0·119 n.	0·01260
3				$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·238 n.	0·01375
4				Enthaltend 50 *cm³* des Filtrats nach Fällung von 50 *cm³* 1·0 n. $BaCl_2$ mit 50 *cm³* 1·05 n. Na_2SO_4	0·00717
5				0·238 n. $BaCl_2$ + 0·238 n. Na_2SO_4 = 0·238 n. $BaSO_4$ + 0·238 n. NaCl	0·00717
49	0·0583	0·0572	0·095	—	Nach 4 Minuten: 0·01358
50				$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·238 n.	0·02620

[1] Hier, wie im folgenden: »Zur Analyse, mit Garantieschein«; »Schwermetalle 0«, d. h. laut Garantieschein weniger als 0·01 *mg* Schwermetalle in 10 *g* Substanz.

Tabelle 2.

24·5° C. H_2O_2: 0·103. $Na_2S_2O_3$: 0·0238. CH_3COOH: 0·0238.

Versuch Nr.	Versuchsanordnung	Abnahme von Thiosulfat
		Nach 3 Minuten
6	—	0·00776
7	$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·0095 n.	0·00905
8	» » 0·0476 n.	0·01190
9	» » 0·0952 n.	0·01350
10	» » 0·1904 n.	0·01460
11	» » 0·2856 n.	0·01555
12	» » 0·476 n.	0·01655
13	0·238 n. $BaCl_2$ + 0·252 n. Na_2SO_4	0·00776

Tabelle 3.

24·2 bis 24·9° C.

Versuch Nr.	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	CH_3COOH	Versuchsanordnung	Abnahme von Thiosulfat
					Nach 3 Minuten
10	0·103	0·0238	0·0238	$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·1904 n.	0·01460
14	0·109			$BaCl_2.2H_2O$ (Merck) 0·190 n.	0·01560
15				$Ba(NO_3)_2$ (Kahlbaum)[1] 0·190 n.	0·01530

[1] Gewöhnliche Marke.

Versuch Nr.	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	CH_3COOH	Versuchsanordnung	Abnahme von Thiosulfat
					Nach 3 Minuten
16			0·0475	—	0·01315
17	0·109	0·0382		$Ba(NO_3)_2$ (Kahlbaum)[1] 0·286 n.	0·02460
18			0·286	$Ba(CH_3CO_2)_2$[2] 0·286 n.	0·02320
					Nach 2 Minuten
19				—	0·00562
20	0·0952	0·0238	0·0238	$BaCl_2.2H_2O$ (altes inländisches Präparat) 0·0476 n.	0·00846
21				$Ba(NO_3)_2$ (Kahlbaum,[1] altes Präparat) 0·0476 n.	0·00810
22			0·0476	$Ba(CH_3CO_2)_2$[3] 0·0476 n.	0·00866

[1] Gewöhnliche Marke.

[2] Hergestellt durch Auflösen von Merck'schem $Ba(OH)_2$ in reinster Essigsäure.

[3] Hergestellt durch Auflösen von Kahlbaum'schem reinstem $BaCO_3$ in reinster Essigsäure.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	CH_3COOH	Versuchsanordnung	Abnahme von Thiosulfat	Temperatur t °C.
6				—	Nach 3 Minuten: 0·00776	
23	0·103			NaCl 0·713 n.	0·00813	24·2 bis 24·9
10				$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·1904 n.	0·01460	
24				dtto +0·713 n. NaCl	0·01255	
32				NaCl 0·238 n.	0·00885	25·5
33		0·0238	0·0238	$NaNO_3$ 0·238 n.	0·00895	
14				$BaCl_2.2H_2O$ (Merck) 0·190 n.	0·01560	
25	0·109			dtto +0·238 n. NaCl	0·01470	
26				dtto +0·238 n. $NaNO_3$	0·01420	24·2 bis 24·9
15				$Ba(NO_3)_2$ (Kahlbaum) 0·190 n.	0·01535	
27				dtto +0·238 n. NaCl	0·01440	
28				dtto +0·238 n. $NaNO_3$	0·01380	

Versuch Nr.	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	CH_3COOH	Versuchsanordnung	Abnahme von Thiosulfat	Temperatur t °C.
29	0·0952	0·0238	0·0238	NaCl 0·476 n.	Nach 2 Minuten: 0·00610	25·0
30				$BaCl_2.2H_2O$[1] 0·476 n.	0·01305	
31				$Ba(CH_3CO_2)_2$[2] 0·0952 n.	0·00990	
34	0·108	0·0381	0·0475	—	Nach 4 Minuten: 0·01435	23·2
35				NaCl 0·286 n.	0·01415	
36				$ZnSO_4$ 0·286 n.	0·01415	
37				$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·286 n.	0·02610	
49	0·0583	0·0572	0·095	—	0·01358	22·8
62				$MgCl_2.6H_2O$ (Kahlbaum) 0·238 n.	0·01390	

[1] Wie bei Versuch Nr. 20.
[2] Wie bei Versuch Nr. 18.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	CH_3COOH	Versuchsanordnung	Abnahme von Thiosulfat	Temperatur t °C.
40	0·0250			—	Nach 3 Minuten: 0·00193	
41		0·0238		$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·238 n.	0·00454 0·00442	
42				—	0·00671	
43	0·099		0·0238	$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·238 n.	0·01365 0·01365[1]	23·0
44				—	0·00433	
45	0·0250	0·0476		$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·238 n.	0·00882	
46				—	0·00755	
47		0·100		$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·238 n.	0·01380	
17	0·109	0·0382	0·0475	$Ba(NO_3)_2$ (Kahlbaum) 0·286 n.	0·02460	24·5
48	0·0437	0·0952			0·02510	

[1] Die Lösung wurde erst $1\,1/4$ Stunden nach dem H_2O_2-Zusatz mit $Na_2S_2O_3$ versetzt; die Zeitdauer des Zusammenbestehens von H_2O_2 und Bariumsalz in gemeinsamer Lösung ist mithin für die nachfolgende Reaktionsgeschwindigkeit ohne Belang, was von vornherein wegen einer allfällig langsam verlaufenden Reaktion zwischen H_2O_2 und Bariumsalz nicht sicher stand. In der Folge wurde der $Na_2S_2O_3$-Zusatz dem H_2O_2-Zusatz oft auch unmittelbar angeschlossen; vergl. p. 174.

Tabelle 6.

$BaCl_2.2H_2O$: 0·238 normal.

Versuch Nr.	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	Versuchsanordnung	Abnahme von Thiosulfat	Temperatur t °C.
				Nach 3 Minuten	
3	0·106	0·0238	0·0238 n. CH_3COOH	0·01375	23
38			0·0238 n. HCl	0·01380	
39			0·0475 n. HCl	0·01530	24·5

Tabelle 7.

Versuch Nr.	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	HCl	Bariumsalz	Vorhandenes Thiosulfat cm^3 (rund) 0·1 n. Jodlösung	Temperatur t °C.	Reaktionsvolum cm^3
					Nach 2 Minuten		
63	0·097	0·0225	0·045	—	16·8	26·4	111
64				0·9 n. $BaCl_2$	9·1		
65	rund 0·1	0·025	0·050	—	17·6		100
66				0·35 n. $BaCl_2$	12·2		
67	rund 0·09	0·0226	0·091	—	17·0		110
68				0·182 n. $Ba(NO_3)_2$	13·05	24·5	
					Nach 1 Minute		
69	rund 0·11	0·0278	0·110	—	19·4		90
70				0·110 n. $Ba(NO_3)_2$	17·2		

Tabelle 8.

23° C.

Versuch Nr.	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	CH_3COOH	Versuchsanordnung	Abnahme von nach 10 Minuten: $Na_2S_2O_3$	Abnahme von nach 10 Minuten: H_2O_2	Verhältnis $\frac{\Delta[Na_2S_2O_3]}{\Delta[H_2O_2]}$
51	0·0583	0·0572	0·095	—	0·0257	0·0220	1·17 : 1
52				$BaCl_2.2H_2O$ 0·238 n.	0·0386	0·0344	1·12 : 1
53				$Ba(NO_3)_2$ 0·238 n.	0·0377	0·0357	1·05 : 1

Die in den voranstehenden Tabellen enthaltenen Versuche geben, soweit sie ohne Gegenwart von (löslichen) Bariumsalzen, mit oder ohne anderweitigen Salzzusatz in essigsaurer Lösung durchgeführt sind, die folgenden mittleren Geschwindigkeitskonstanten, bezogen auf 25° C.[1]

$$k = \frac{1}{t} \frac{\Delta[Na_2S_2O_3]}{[Na_2S_2O_3]_m [H_2O_2]_m}$$

Versuch Nr.	
1.....	1·42
4.....	1·40
5.....	1·40
6.....	1·38
13.....	1·38
16.....	1·44
19.....	1·45
23.....	1·46
29.....	1·59
32.....	1·40
33.....	1·40
34.....	1·38
35.....	1·36
36.....	1·36
40.....	1·41
42.....	1·38
44.....	1·67
46.....	1·48
49.....	1·58
51.....	1·53
62.....	1·63
Mittel k.....	1·45

[1] Als Temperaturkoeffizient wurde 2·5 pro 10° angenommen.

Die so ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten stehen in befriedigender Übereinstimmung mit der von mir seinerzeit ermittelten Konstante 1·53, zumal wenn man bedenkt, daß hier einer Durchschnittsformel Anfangswerte zugrunde gelegt sind. Gemessen an diesen Versuchen, geht die erheblich beschleunigende Wirkung der Bariumsalze auf die Geschwindigkeit der H_2O_2—$Na_2S_2O_3$-Reaktion aus den angeführten Tabellen deutlich hervor. Der höchstens noch mögliche, durch die Reproduzierbarkeit und Gesetzmäßigkeit der gefundenen Beschleunigungen auch unter verschiedenen Titrationsverhältnissen allerdings schon an sich entkräftete Einwand, daß die beschleunigende Wirkung etwa an das Zusammenbestehen von $Ba^{\cdot\cdot}$ und J'-Ionen gebunden sei und erst in die Zeitdauer der Titration mit der ja stark jodidhaltigen Jodlösung falle, wird durch die beiden folgenden Versuche widerlegt, deren Verlauf nicht durch Titrierung, sondern durch Beobachtung der Zeitdifferenz bis zum völligen Ablauf der Reaktion verfolgt wurde; letzterer wurde mittels Zusatzes von Stärke und einer für den Nachweis der $Ba^{\cdot\cdot}$-Wirkung offenbar belanglosen Spur Jodid durch Eintritt der Blaufärbung kenntlich gemacht.

26·5° C.

H_2O_2 : 0·086, $Na_2S_2O_3$: 0·0215, CH_3COOH : 0·086, KJ : 0·00115.

Versuch Nr.	Versuchsanordnung	Eintritt der Bläuung nach Minuten	
		gefunden	berechnet
71	—	32'	33'[1]
72	0·86 n. BaCl	10·5'	—

Daß die Beschleunigung an das Kation, beziehungsweise nicht an das Anion geknüpft ist, erhellt einerseits aus der nicht nur qualitativ gleichartigen, sondern auch quantitativ

[1] Berechnet nach der für obige Temperatur gültigen Gleichung

$$t = \frac{2 \cdot 3}{1 \cdot 76\,([H_2O_2]-[Na_2S_2O_3])-0 \cdot 76\,[J']} \log \frac{(1 \cdot 76\,[Na_2S_2O_3]+0 \cdot 76\,[J'])\,([H_2O_2]-[Na_2S_2O_3])}{0 \cdot 76\,[H_2O_2]\,[J']}$$

(vergl. E. Abel, l. c.).

fast übereinstimmenden Beschleunigung, welche verschiedene Bariumsalze ausüben (Tabelle 3), und andrerseits aus der fast völligen Einflußlosigkeit der entsprechenden Alkalisalze (Tabelle 4). Die erstgenannte Tatsache ist gleichzeitig ein Beweis, daß die Beschleunigung nicht, wie ich zunächst vermutet hatte, durch den Bariumsalzen etwa anhaftende, spurenweise Verunreinigungen, z. B. an Schwermetallen, bedingt sein kann. Dies geht insbesondere auch aus dem gleichen Verhalten derselben Bariumsalze verschiedener Provenienz (Tabelle 3) hervor sowie speziell aus den Versuchsreihen 1, 4, 5 (Tabelle 1) einerseits und 6 und 13 (Tabelle 2) andrerseits, bei welch letzteren Versuchen die Konzentration der Ba··-Ionen, aller Voraussicht nach aber nicht auch die der allfälligen Verunreinigungen, durch Fällung als Sulfat äußerst herabgedrückt ist, und die denn auch keine Beschleunigung mehr zeigen.

Daß die durch Ba··-Ionen beschleunigte Reaktion zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ denselben Bruttoverlauf nimmt wie die unkatalysierte Reaktion, die glatt zu Tetrathionat führt, ist unter anderem aus den in Tabelle 8 mitgeteilten Versuchen ersichtlich, bei denen neben der Thiosulfatabnahme auch die Wasserstoffsuperoxydabnahme bestimmt wurde; das Äquivalentverhältnis zwischen verbrauchtem Thiosulfat und verbrauchtem Wasserstoffsuperoxyd ist so nahe gleich 1 : 1, als es die Bestimmungsmethode[1] zuläßt, wodurch auch bei Gegenwart von Ba··-Ionen die Bruttoreaktion

$$H_2O_2 + 2\,S_2O_3'' + 2\,CH_3COOH = S_4O_6'' + 2\,CH_3COO' + 2\,H_2O$$

sichergestellt erscheint. Daß kein oder so gut wie kein[2] Sulfat entsteht, erkennt man auch daran, daß die Lösungen während der Reaktion zu Anfang völlig und auch späterhin fast ganz klar bleiben.

---

[1] In betreff der Bestimmungsmethode vgl. meine oben zitierte Arbeit. Vor Zusatz von Alkali wurden die Ba··-Ionen durch Sulfat ausgefällt, um gewisse Komplikationen, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen zu werden braucht, zu vermeiden.

[2] $BaSO_4$ ist in Thiosulfatlösungen etwas löslich (L. Dobbin, J. Soc. Chem. Ind., *20* [1901], 218).

Die Kinetik dieser Katalyse ist aus dem hier vorliegenden Zahlenmaterial noch nicht mit voller Deutlichkeit zu ersehen. Die Beschleunigung nimmt, wie insbesondere Tabelle 2 zeigt, jedenfalls um sehr vieles langsamer zu als die Gesamtkonzentration an Bariumsalz. Ferner wird die Beschleunigung sowohl von der H_2O_2- als von der $Na_2S_2O_3$-Konzentration beeinflußt, und zwar, soweit die Versuche Tabelle 5 einen Einblick gestatten, von beiden Komponenten in symmetrischer Weise. Wie nämlich aus den Versuchen 40 bis 47 hervorgeht, wächst — wenigstens bei der betreffenden Katalysatorkonzentration — die Beschleunigung bei gleichem H_2O_2-Gehalt dem $Na_2S_2O_3$-Gehalt und bei gleichem $Na_2S_2O_3$-Gehalt dem H_2O_2-Gehalt annähernd proportional; dies kommt auch in der ungefähren Konstanz der nachstehenden Zahlenreihe zum Ausdruck, in der sich für $BaCl_2 = 0{\cdot}238$ n. der Quotient aus Beschleunigung pro Minute und dem Produkt aus mittlerer Thiosulfat- und Wasserstoffsuperoxydkonzentration berechnet findet, wobei die H_2O_2- und die $Na_2S_2O_3$-Konzentration je im Verhältnis von etwa 1:4 variiert wurde.

Versuch Nr.	$\frac{1}{t}\frac{[\text{Beschleunigung}]}{[Na_2S_2O_3]_m[H_2O_2]_m}$
3.....	1·30
41.....	1·70
43.....	1·47
45.....	1·64
47.....	1·24
50.....	1·20
Mittel	1·43.

Die angegebene $Ba^{\cdot\cdot}$-Konzentration bewirkt also fast genau eine Verdoppelung der Geschwindigkeit der unkatalysierten Reaktion.

Diese Symmetrie in bezug auf H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ wird fernerhin besonders deutlich aus den Versuchen 17 und 48 (Tabelle 5), die bei sehr verschiedenen Einzelkonzentrationen der Komponenten, aber bei gleichem Konzentrationenprodukt $[H_2O_2][Na_2S_2O_3]$ quantitativ gleiche Beschleunigung zeigen.

Von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration scheint die Beschleunigung nicht erheblich abhängig zu sein; dies ist zunächst aus Tabelle 6

zu ersehen, in der jedoch die allerdings nur geringfügige Beschleunigung, welche die H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion durch $H^{\cdot\cdot}$-Ionen erfährt,[1] von der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionenwirkung nicht geschieden ist. Da nun aber gerade dem Säureeinfluß auch schon in qualitativer Hinsicht in bezug auf die Frage nach dem diese Katalyse veranlassenden Zwischenkörper Bedeutung zukommt, so finden sich in Tabelle 7 einige Vergleichsversuche zusammengestellt, die die starke katalysierende Wirkung der Bariumsalze auch in stark salzsaurer Lösung, losgelöst von dem spezifischen $H^{\cdot\cdot}$-Ioneneinfluß, veranschaulichen. Wegen der unter diesen Verhältnissen bekanntlich beschleunigt eintretenden Zersetzung des Thiosulfats mußte die Beobachtung unter Einhaltung möglichster Präzision auf 1 bis 2 Minuten beschränkt bleiben.

Über den möglichen Mechanismus dieser Katalyse ist im Grunde genommen schon in den einleitenden Worten das Erforderliche gesagt worden; aber gerade weil hier eine immerhin auf einer Hypothese beruhende Voraussicht scheinbar eine experimentelle Bestätigung gefunden hat, erscheint doppelte Vorsicht bei der Kritik der Versuchsergebnisse geboten, und es mag daher auch hier besonders angemerkt sein, daß sich selbstverständlich noch mehrfache andere Annahmen zur Deutung dieser Katalyse finden lassen. Zunächst könnte man an eine einfache Neutralsalzwirkung denken, die sich aber dann schon in recht geringer Konzentration (0·0095 aeq. norm. $BaCl_2$, Tabelle 2) bemerkbar machen würde, und die weder von Alkalisalzen[2] noch beispielsweise von $MgCl_2$[3] noch auch von Schwermetallsalzen wie $ZnSO_4$ (Tabelle 4) — zumindest selbst bei viel erheblicherer Konzentration in keinem die Versuchsfehler überschreitenden Ausmaße — geteilt wird; auch erschiene es in dieser Beziehung wohl sehr auffallend, daß eine solche Neutralsalzwirkung der

[1] E. Abel, l. c.

[2] Auch die Jodide und Acetate der Alkalien zeigen, wie frühere Versuche dargetan haben, eine solche Beschleunigung nicht.

[3] Ein anderes Präparat $MgCl_2$ (unbekannter Herkunft) gab eine geringe Beschleunigung, vielleicht von einer Verunreinigung herrührend.

Bariumsalze durch Zusatz von Alkalisalzen nicht nur nicht erhöht, sondern deutlich herabgesetzt wird, wie dies die Versuche 10 und 24, 14, 25 und 26, 15, 27 und 28 (Tabelle 4) zeigen.[1]

Nimmt man andrerseits nach vielfacher Analogie auch hier Katalyse auf dem Wege über Zwischenreaktionen an, so könnte zunächst an BaO_2 als Zwischenkörper gedacht werden, der infolge des Gleichgewichtes

$$Ba^{\cdot\cdot} + H_2O_2 \rightleftarrows BaO_2 + 2H^{\cdot}$$

auch in saurer Lösung in einer gewissen, wenn auch nur äußerst kleinen Konzentration zugegen sein kann, beziehungsweise zugegen sein muß; da diese durch $H^{\cdot}$-Ionen sehr stark herabgedrückt wird, so wäre eine starke Abhängigkeit der Beschleunigung vom Säuregehalt, zwar wegen der Verschiedenartigkeit von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtsphänomenen nicht mit Notwendigkeit, aber mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten. Eine Diskussion der mitgeteilten Versuche zeigt indessen, daß selbst bei Variierung der $H^{\cdot}$-Ionen um mehr als das Tausendfache die Beschleunigung zumindest der Größenordnung nach unverändert bleibt; dies scheint für die Rolle des BaO_2 als Zwischenkörper wohl nicht zu sprechen; auch halte ich es für wenig plausibel, daß — bezogen auf gleiche Konzentrationen — Bariumsuperoxyd ungeheuer viel rascher oxydierend wirken sollte als Wasserstoffsuperoxyd.

Des weiteren könnten trotz des sauren Charakters der Lösungen etwa BaO_2-ähnliche Verbindungen als Zwischenkörper in Betracht gezogen werden, Anlagerungsverbindungen zwischen H_2O_2 und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen oder zwischen H_2O_2 und undissoziiertem $BaCl_2$,[2] etwa in Analogie zu Verbindungen der Bruttozusammensetzung $BaO.2H_2O_2$ (denen freilich wohl mehr

[1] Zugunsten einer etwa eine »Veränderung des Lösungsmittels« bedingenden Katalysatorwirkung braucht auch der Umstand nicht zu sprechen, daß der Katalysator die Ordnung einer polymolekularen Reaktion in bezug auf jede der Reaktionskomponenten unverändert läßt; es lassen sich sehr wohl Zwischenreaktionen denken, die in ihrem Bruttoergebnis die äußere Form der Geschwindigkeitsgleichung der unkatalysierten Reaktion nicht tangieren.

[2] Vergl. z. B. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, II, 1, p. 89.

der Charakter $BaO_2.H_2O_2+H_2O$ zukommt), wie diese z. B. nach de Forcrand[1] bei Zusatz verschiedener Mengen von H_2O_2 zu $Ba(OH)_2$-Lösungen entstehen und die, wie Forcrand auf Grund thermochemischer Messungen schließen zu können glaubt, in genügender Verdünnung auch in — alkalischen — Lösungen existent sein sollen.[2]

Unbeschadet dieser oder ähnlicher Annahmen, die, sollen sie nicht bloß ad hoc aufgestellt sein, noch anderweitiger Begründung bedürften, wird aus der in Rede stehenden Katalyse, unter der Voraussetzung einer Zwischenreaktionskatalyse, wohl jedenfalls auf die mögliche Rolle des Bariums »als Sauerstoffüberträger« in saurer Lösung geschlossen werden müssen; dieser Rolle scheint mir unter den hier vorliegenden Versuchsverhältnissen am ungezwungensten durch die Annahme eines Wertigkeitswechsels der Ba··-Ionen entsprochen zu werden.

Räumt man nun aber die Möglichkeit der Existenz anderer als zweiwertiger Bariumionen in wässeriger Lösung ein, so wäre sowohl die Abladung zu einwertigem Ion (mit Rücksicht auf die von Guntz[3] dargestellten einwertigen Bariumverbindungen) als die Aufladung zu vierwertigem Ion in Erwägung zu ziehen. In ersterem Falle würde sich die maßgebende Zwischenreaktion[4] zwischen Bariumionen und Thiosulfat, in letzterem Falle zwischen Bariumionen und Wasserstoffsuperoxyd abspielen. Nur für diesen letzteren Fall stand zu erwarten, daß die katalytische Funktion der Ba··-Ionen, die durch H_2O_2 zu Ba····-Ionen aufoxydiert würden, nicht auf die Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion beschränkt bleibt, sondern

---

[1] Compt. rend., *130* (1900), 716.

[2] Bariumsuperoxydhydrat ist in Wasser etwas löslich; $BaO_2.H_2O_2$ scheint als wohldefinierte Verbindung nur in fester Form bekannt zu sein.

[3] L. c.

[4] Zeitlich maßgebend wäre aber nach obigen Befunden sowohl die Oxydations- als die Reduktionsreaktion. Die bisherigen Resultate ließen sich so deuten, daß die Geschwindigkeit der katalysierenden Reaktion proportional ist der Thiosulfatkonzentration und der Konzentration des betreffenden Zwischenkörpers, welch letzterer selbst wieder der H_2O_2-Konzentration und einer niedrigeren als der ersten Potenz des Bariumsalzgehaltes proportional wäre.

sich auch auf andere Wasserstoffsuperoxydreaktionen erstrecken wird. Von dieser Erwägung ausgehend, wurden die folgenden Versuche mit Ba··-Ionen als Katalysator der bekannten H_2O_2-J′-Reaktion in essigsaurer und salzsaurer Lösung ausgeführt.

Tabelle 9.

25·8°. H_2O_2: 0·109. KJ: 0·0476. CH_3COOH: 0·0476.

Versuch Nr.	Versuchsanordnung	Entwickeltes Jod nach 3 Minuten
54	—	0·01038 0·01028
55	NaCl 0·238 n.	0·01020
56	NaCl 0·476 n.	0·01045
57	$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·238 n.	0·01228
58	$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 0·476 n.	0·01330

Tabelle 10.

24·2°. H_2O_2: 0·103. KJ: 0·038.

Versuch Nr.	CH_3COOH	Versuchsanordnung	Entwickeltes Jod nach 4 Minuten
59	0·0475	—	0·00847
60		$BaCl_2.2H_2O$ (Merck) 0·286 n.	0·01038
61	0·143	$Ba(CH_3CO_2)_2$[1] 0·143 n.	0·01009

[1] Hergestellt wie zu Versuch Nr. 22.

Tabelle 11.

26·5°.

Versuch Nr.	H_2O_2	KJ	HCl	Versuchsanordnung	Entwickeltes Jod
					Nach 3 Minuten
71				—	0·0110
		0·04	0·015		
72				$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 1·0 n.	0·0152
	rund 0·10				
					Nach 2 Minuten
73		0·02	0·02	—	0·0044
74				$BaCl_2.2H_2O$ (Kahlbaum) 1·0 n.	0·0064

Versuche 54 und 59, die ohne Bariumsalz in essigsaurer Lösung durchgeführt sind, geben als mittlere Geschwindigkeitskonstante, bezogen auf 25°, berechnet nach der bekannten Kinetik dieser Reaktion, 0·76, beziehungsweise 0·72, in genügender Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte 0·66. NaCl-Zusatz (Tabelle 9), der auch hier wieder als Nachweis einer allfälligen Anionen- oder Neutralsalzwirkung dienen sollte, ist ohne Einfluß; hingegen beschleunigen in der Tat Barumionen auch diese Reaktion auf das deutlichste, und zwar ist auch hier die Beschleunigung, wie insbesondere aus Tabelle 11, Versuche 73 und 74 hervorgeht, selbst in erheblich salzsaurer Lösung[1] noch ausgeprägt vorhanden. Unter diesen Umständen ist diese Beschleunigung wohl mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf denselben Zwischenkörper zurückzuführen wie die der Thiosulfatreaktion; im Sinne meiner früheren Aus-

[1] Bei einer weiteren Steigerung der HCl-Konzentration tritt die $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionenkatalyse nicht mehr deutlich genug hervor, da sie gegenüber der stark beschleunigenden Wirkung, die die $H^{\cdot}$-Ionen auf die Jodentwicklung ausüben, relativ zurücktritt.

führungen wäre dieser Zwischenkörper, als Produkt eines Umsatzes zwischen H_2O_2 und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen, vierwertiges Bariumion.

Ob diese Annahme in der Tat zutrifft, sauere, $Ba^{\cdot\cdot}$-haltige H_2O_2-Lösungen also vierwertige $Ba^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, wenn auch in verschwindender Konzentration, enthalten, die durch Reduktionsmittel ($Na_2S_2O_3$, J') zu $Ba^{\cdot\cdot}$ reduziert, durch H_2O_2 intermediär nachgeliefert werden, sollen die weiteren, auch auf andere Reaktionen sich erstreckenden Untersuchungen, die bereits in Angriff genommen sind, zeigen; erwähnen möchte ich hier nur noch, daß, soweit meine vorläufigen Versuche bisher reichen, auch $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Sr^{\cdot\cdot}$-Ionen die Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion katalysieren,[1] und daß sich auch hier wieder ein auffälliger Parallelismus zwischen dieser und der Wasserstoffsuperoxyd-Jodionenreaktion zeigt.

[1] Die Versuche werden auch auf andere Salze ausgedehnt.

Eine Synthese des Pyrens

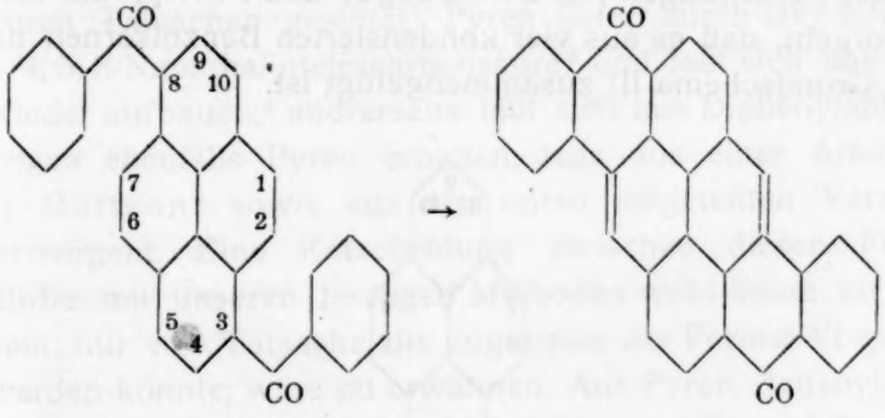
von

Richard Weitzenböck.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Den Anstoß zu vorliegender Arbeit gab die Entdeckung von Scholl und Seer,[1] daß 3, 8-Dibenzoylpyren (Formel I) durch Verbacken mit Aluminiumchlorid in den bereits früher auf anderem Wege von Scholl[2] erhaltenen Farbstoff Pyranthron (Indanthren-Goldorange des Handels; Formel II) übergeht:



I. II.

Dieser neue Weg, der auch eine Reihe anderer ähnlich gebauter Farbstoffe zugänglich macht, hat den Besitz einer hinreichenden Menge von Pyren zur Bedingung. Da nun dieses aus den am höchsten siedenden Anteilen des Stein-

[1] M., *33*, 1 (1912).

[2] B., *43*, 346 (1910).

kohlenteers — das Stuppfett von Idria, das etwa 20% Pyren enthielt,[1] ist nicht mehr zu haben — nur unter großem Aufwand an Mühe und Zeit gewonnen werden kann, so mochte es wünschenswert erscheinen, nach einer anderen, womöglich weniger mühsamen Methode der Pyrendarstellung zu suchen. Aber auch abgesehen davon, erschien es nicht uninteressant, die aus dem Abbau des Kohlenwasserstoffes erschlossene Struktur auf dem Wege des Aufbaues zu bestätigen. Diesen Gesichtspunkten folgend, habe ich über Anregung von Herrn Prof. Dr. Roland Scholl und anfänglich gemeinsam mit ihm diesen Weg beschritten, und wenn auch das erstgenannte Ziel, die Auffindung einer Darstellungsmethode für Pyren, die der aus Steinkohlenteer überlegen wäre, nicht erreicht worden ist, so ist doch die Synthese des Kohlenwasserstoffes gelungen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Scholl für die Überlassung des Arbeitsgebietes sowohl wie für die Unterstützung, die er mir im Laufe der Arbeit in jeder Hinsicht zuteil werden ließ, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Unsere Kenntnis vom Baue des Pyrenskeletts verdanken wir den Forschungen von Bamberger und Philip,[2] aus denen hervorgeht, daß es aus vier kondensierten Benzolkernen nach dem Grundschema III zusammengefügt ist.

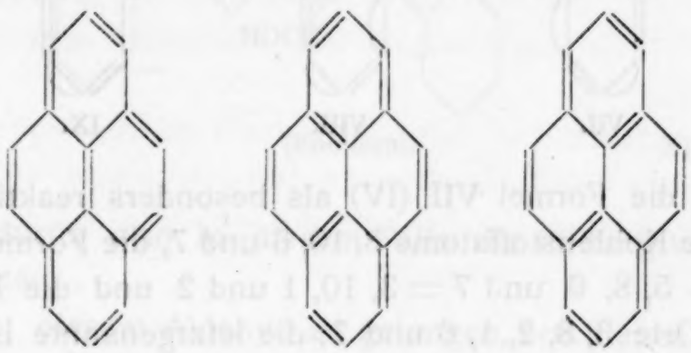
III.

Es ist nun unmöglich, unter Beibehaltung der Benzolformel von Kekulé die abwechselnden doppelten und einfachen

[1] G. Goldschmiedt, M., *2*, 7 (1881).

[2] A., *240*, 147 (1887).

Bindungen in diesem Skelette so zu verteilen, daß daraus vier normale Benzolkerne hervorgehen würden; im Hinblick darauf, daß das Pyren ein farbiger Kohlenwasserstoff ist, hat G. Goldschmiedt[1] die den Tatsachen in weitem Maße Rechnung tragende chinoide Formel IV für das Pyren vorgeschlagen. Man könnte aber die Struktur des Pyrens auch durch die — ebenfalls chinoiden — Formelbilder V und VI darstellen:[2]



IV. V. VI.

Nach der Formel IV erschiene der Kohlenwasserstoff als Abkömmling des Naphthochinons, also des Naphthalins, nach V und VI als Diphenylderivat. Beide Betrachtungsweisen sind durch Tatsachen gestützt: Pyren liefert durch Oxydation die 1, 4, 5, 8-Naphthalintetracarbonsäure[3] und läßt sich aus dieser wieder aufbauen,[4] andrerseits läßt sich aus Diphenylabkömmlingen ebenfalls Pyren erhalten, was aus einer Arbeit von G. Mattson[5] sowie aus den unten mitgeteilten Versuchen hervorgeht. Eine Entscheidung zwischen diesen Formeln dürfte mit unseren heutigen Methoden wohl kaum zu treffen sein; nur eine Tatsache, die zugunsten der Formel VI gedeutet werden könnte, wäre zu erwähnen. Aus Pyren, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid entsteht 3,8-Dibenzoylpyren[6] (Formel I):

---

[1] A., *351*, 218 (1907).

[2] A. Atterberg, B., *11*, 1224 (1878). Merz und Weith, B., *16*, 2878 (1883).

[3] Bamberger und Philip, A., *240*, 153 (1887).

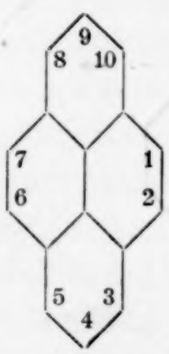
[4] Freund, Ch. Z., 1912, 571.

[5] Ch. Z., 1903, Nr. 95.

[6] R. Scholl und Chr. Seer, M., *33*, 1 (1912).

kohlenteers — das Stuppfett von Idria, das etwa 20% Pyren enthielt,[1] ist nicht mehr zu haben — nur unter großem Aufwand an Mühe und Zeit gewonnen werden kann, so mochte es wünschenswert erscheinen, nach einer anderen, womöglich weniger mühsamen Methode der Pyrendarstellung zu suchen. Aber auch abgesehen davon, erschien es nicht uninteressant, die aus dem Abbau des Kohlenwasserstoffes erschlossene Struktur auf dem Wege des Aufbaues zu bestätigen. Diesen Gesichtspunkten folgend, habe ich über Anregung von Herrn Prof. Dr. Roland Scholl und anfänglich gemeinsam mit ihm diesen Weg beschritten, und wenn auch das erstgenannte Ziel, die Auffindung einer Darstellungsmethode für Pyren, die der aus Steinkohlenteer überlegen wäre, nicht erreicht worden ist, so ist doch die Synthese des Kohlenwasserstoffes gelungen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Scholl für die Überlassung des Arbeitsgebietes sowohl wie für die Unterstützung, die er mir im Laufe der Arbeit in jeder Hinsicht zuteil werden ließ, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Unsere Kenntnis vom Baue des Pyrenskeletts verdanken wir den Forschungen von Bamberger und Philip,[2] aus denen hervorgeht, daß es aus vier kondensierten Benzolkernen nach dem Grundschema III zusammengefügt ist.



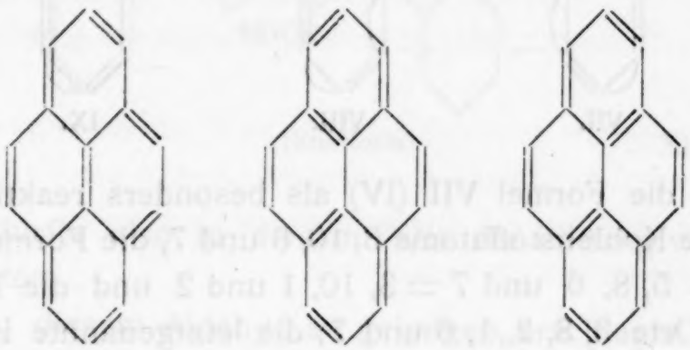
III.

Es ist nun unmöglich, unter Beibehaltung der Benzolformel von Kekulé die abwechselnden doppelten und einfachen

[1] G. Goldschmiedt, M., *2*, 7 (1881).

[2] A., *240*, 147 (1887).

Bindungen in diesem Skelette so zu verteilen, daß daraus vier normale Benzolkerne hervorgehen würden; im Hinblick darauf, daß das Pyren ein farbiger Kohlenwasserstoff ist, hat G. Goldschmiedt[1] die den Tatsachen in weitem Maße Rechnung tragende chinoide Formel IV für das Pyren vorgeschlagen. Man könnte aber die Struktur des Pyrens auch durch die — ebenfalls chinoiden — Formelbilder V und VI darstellen:[2]



IV. V. VI.

Nach der Formel IV erschiene der Kohlenwasserstoff als Abkömmling des Naphthochinons, also des Naphthalins, nach V und VI als Diphenylderivat. Beide Betrachtungsweisen sind durch Tatsachen gestützt: Pyren liefert durch Oxydation die 1, 4, 5, 8-Naphthalintetracarbonsäure[3] und läßt sich aus dieser wieder aufbauen,[4] andrerseits läßt sich aus Diphenylabkömmlingen ebenfalls Pyren erhalten, was aus einer Arbeit von G. Mattson[5] sowie aus den unten mitgeteilten Versuchen hervorgeht. Eine Entscheidung zwischen diesen Formeln dürfte mit unseren heutigen Methoden wohl kaum zu treffen sein; nur eine Tatsache, die zugunsten der Formel VI gedeutet werden könnte, wäre zu erwähnen. Aus Pyren, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid entsteht 3, 8-Dibenzoylpyren[6] (Formel I):

---

[1] A., *351*, 218 (1907).

[2] A. Atterberg, B., *11*, 1224 (1878). Merz und Weith, B., *16*, 2878 (1883).

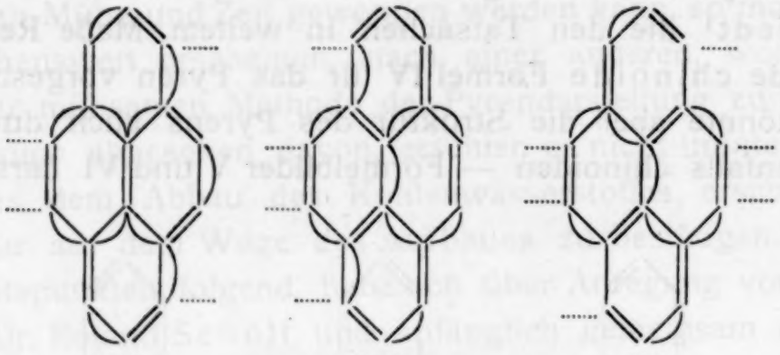
[3] Bamberger und Philip, A., *240*, 153 (1887).

[4] Freund, Ch. Z., 1912, 571.

[5] Ch. Z., 1903, Nr. 95.

[6] R. Scholl und Chr. Seer, M., *33*, 1 (1912).

betrachtet man die drei Pyrenformeln IV, V und VI im Lichte von Thiele's Theorie der Partialvalenzen



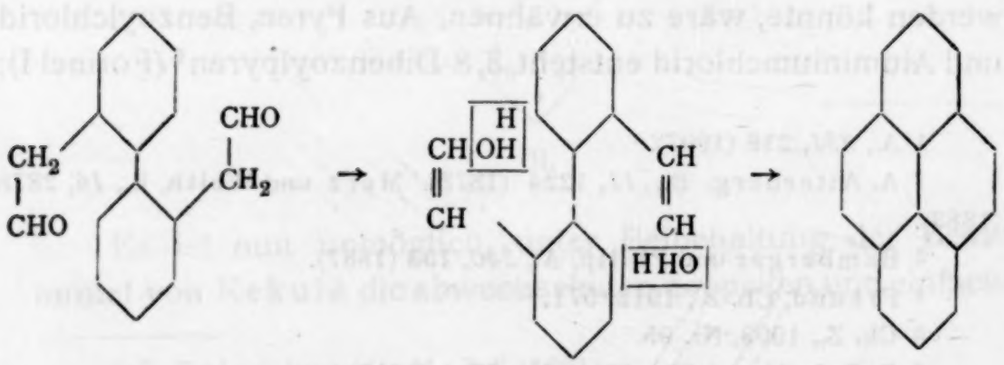
VII. VIII. IX.

so ergibt die Formel VII (IV) als besonders reaktionsfähige Stellen die Kohlenstoffatome 3, 10, 6 und 7, die Formel VIII (V) die Plätze 5, 8, 6 und 7 = 3, 10, 1 und 2 und die Formel IX (VI) die Orte 3, 8, 2, 1, 6 und 7; die letztgenannte ist also die einzige, welche dem oben genannten Befund Rechnung trägt. Freilich möchte ich auf diesen Umstand nicht allzuviel Gewicht legen; zur endgültigen Entscheidung so heikler Fragen ist diese eine Tatsache wohl kaum geeignet.

Zwei Reihen von Versuchen wurden angestellt, um zum gewünschten Ziele, dem Aufbau des Pyrengerüstes aus Abkömmlingen des Diphenyls, zu gelangen. Die erste — sie soll als

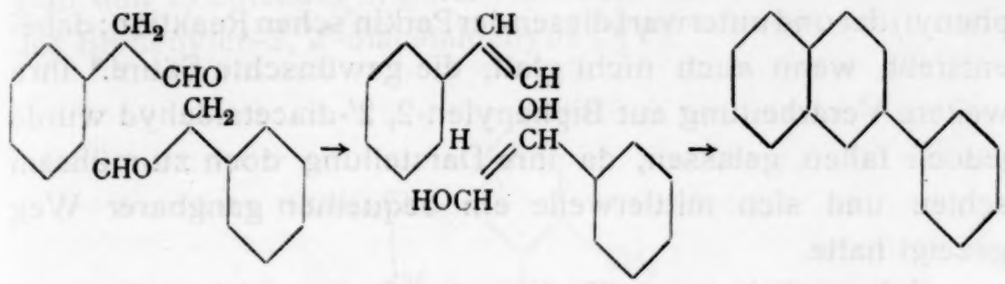
Versuchsreihe A

bezeichnet werden — sollte zum Biphenylen-2, 2′-diacetaldehyd (X) und von diesem durch Wasserabspaltung zum Pyren selbst führen:



X (Enolform).

Eine solche Reaktion wäre nicht ohne Analogie, denn Phenylacetaldehyd (XI) geht z. B. unter dem Einfluß kondensierender Mittel in 2-Phenylnaphthalin (XII) über:[1]



XI (Enolform) XII

Man durfte also in diesem Falle die Bildung von Pyren wohl erwarten.

Um zu diesem Aldehyd zu gelangen, erschienen mehrere Wege gangbar.

Zunächst versuchte ich aus *o*-Jodzimtsäure nach Ullmann[2] die Biphenylen-2, 2′-diacrylsäure darzustellen, um aus dieser nach den Verfahren von Erlenmeyer und Lipp[3] oder von Weerman[4] den Biphenylen-2, 2′-diacetaldehyd zu erhalten. Dieser Weg führte jedoch deshalb nicht zum Ziele, weil die Umsetzung des *o*-Jodzimtsäureesters mit Kupferpulver sehr wenig glatt verläuft; wohl gelingt es, aus dem harzigen Reaktionsprodukt die gewünschte Biphenylen-2, 2′-diacrylsäure herauszuarbeiten,[5] aber die Ausbeute ist so schlecht, daß diese Methode für die Darstellung erheblicher Mengen nicht in Frage kommt. Daß bei der Umsetzung des Jodzimtsäureesters mit Kupferpulver tiefer greifende Veränderungen statthaben, ist auch schon daraus zu ersehen, daß dabei — wenigstens aus dem Methylester — Phenanthren gebildet wird.

---

[1] Zincke und Breuer, A., *226*, 24 (1884); Auwers und Keil, B., *36*, 3910 (1893).

[2] A., *332*, 38 (1904).

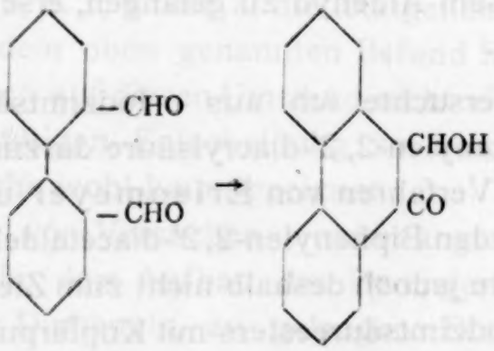
[3] A., *219*, 182 (1883).

[4] R., *26*, 203; C., 1907, II, 1167; C., 1909, II, 1096; R., *29*, 18 (1910); C., 1910, I, 1515.

[5] Die Angabe, daß *o*-Jodzimtsäuremethylester mit Kupferpulver nicht reagiere (Fritz Mayer, B., *44*, 2299 [1911]), ist sonach zu berichtigen.

Es gelang jedoch, die gewünschte Biphenylen-2, 2′-diacrylsäure auf einem anderen Wege zu erhalten. Aus *o*-Jodbenzaldehyd stellte ich nach dem von Ullmann[1] für das *p*-Isomere angegebenen Wege den Diphenaldehyd (2, 2′-Dialdehydobiphenyl) dar und unterwarf diesen der Perkin'schen Reaktion; dabei entsteht, wenn auch nicht glatt, die gewünschte Säure.[2] Ihre weitere Verarbeitung auf Biphenylen-2, 2′-diacetaldehyd wurde jedoch fallen gelassen, da ihre Darstellung doch zu mühsam schien und sich mittlerweile ein bequemer gangbarer Weg gezeigt hatte.

Gelegentlich der Auffindung des Diphenaldehyds[3] wurde dessen Verhalten gegen Cyankalium untersucht in der Hoffnung, durch eine Art Benzoinkondensation zu einem Phenanthrenabkömmling zu gelangen.



XIII XIV

Diese Hoffnung hat sich erfüllt; es gelingt, durch Oxydation des Reaktionsproduktes Phenanthrenchinon in guter Ausbeute zu erhalten.[4]

Mittlerweile war der dritte Weg betreten worden, der zum Ziele führen sollte. *o*-Jodzimtsäure (am besten darzustellen aus

---

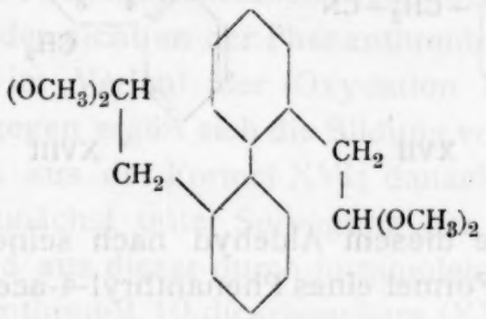
[1] A., *332*, 74 (1904).

[2] Denselben Weg hat fast gleichzeitig Fritz Mayer (B., *44*, 2299 [1911]; *45*, 1105 [1912]) begangen.

[3] Dieser Aldehyd wurde mittlerweile von Kenner und Turner (Soc., *99*, 2101 [1911]; C., 1912, I, 244) auf anderem Wege dargestellt.

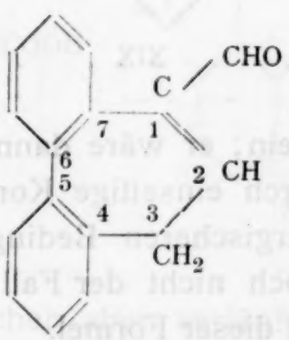
[4] Diese Synthese des Phenanthrenchinons wurde von mir schon im Wintersemester 1910/11 ausgeführt. Zu Beginn des Wintersemesters 1911/12 hat sie dann Herr Dr. Fritz Mayer nach einer brieflichen Mitteilung an Herrn Prof. Scholl unabhängig von mir aufgefunden und mit unserer Zustimmung in B., *45*, 1105 (1912) veröffentlicht.

dem *o*-Jodbenzaldehyd nach Perkin) wurde über das Amid nach dem Verfahren von Weerman zu *o*-Jodphenylacetaldehyd abgebaut und dieser in Form seines Dimethylacetals mit Kupferpulver behandelt. Diesmal verlief die Umsetzung glatt und es entstand in guter Ausbeute das Tetramethylacetal des Biphenylen-2, 2′-diacetaldehyds (XV).



XV

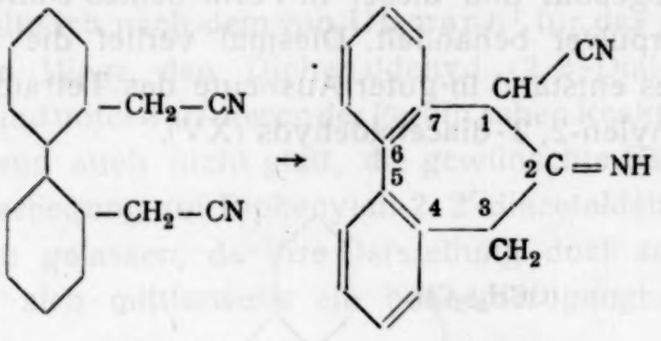
Bei der Verseifung dieses Acetals entstand jedoch nicht der Biphenylen-2, 2′-diacetaldehyd selbst (Formel X), sondern ein Körper, der um die Bestandteile einer Molekel Wasser ärmer ist und dessen Verhalten dazu berechtigt, ihm die Formel



XVI

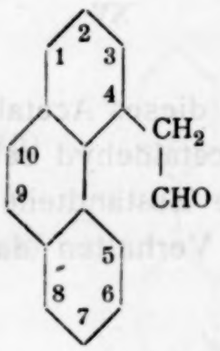
eines 4,5-6,7-Dibenz-Δ-1,4,6-cycloheptatrien-1-aldehyds (XVI) zuzuschreiben, der also aus dem Biphenylen-2, 2′-diacetaldehyd durch Kondensation des Carbonyls der einen mit der Methylengruppe der anderen Hälfte entstanden ist. Der auffallend leichte Schluß des Siebenringes hat seine Analogie in der Umlagerung, welche 2, 2′-Dicyanomethylbiphenyl (Biphenylen-2, 2-diacetonitril, Formel XVII) durch Natriumäthylat erleidet und

die glatt zum 1-Cyan-2-imino-4, 5, 6, 7-dibenz-Δ-4, 6-cycloheptadien (XVIII) führt:[1]



XVII XVIII

Man könnte diesem Aldehyd nach seiner Entstehungsweise auch die Formel eines Phenanthryl-4-acetaldehyds (XIX)



XIX

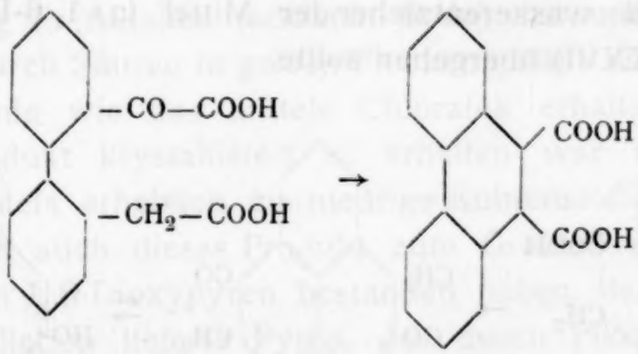
zuzuteilen versucht sein; er wäre dann aus dem Biphenylen-2, 2′-diacetaldehyd durch einseitige Kondensation entstanden und sollte unter energischeren Bedingungen Pyren liefern können. Dies ist jedoch nicht der Fall; auch sein sonstiges Verhalten widerspricht dieser Formel.

Der Aldehyd ist ungesättigt, denn er reagiert augenblicklich mit Kaliumpermanganat und Soda (Benzaldehyd reagiert damit erst nach einiger Zeit) und addiert in Eisessiglösung 2 Atome Brom unter Bildung eines Bromids, das sich ohne Zersetzung umkrystallisieren läßt und erst durch Temperaturen über 100° tiefgreifend verändert wird. Im Gegensatz hierzu ist das durch Addition von Brom an Phenanthren entstehende

[1] Kenner und Turner, Soc., *99*, 2101 (1911); C., 1912, I, 244.

Phenanthrendibromid[1] äußerst unbeständig und zerfällt schon beim bloßen Aufbewahren.

Ganz unvereinbar mit der Formel XIX ist schließlich das Ergebnis der Oxydation des Aldehyds, die als einziges faßbares Produkt Phenanthrenchinon liefert, denn aus einem Körper dieser Struktur könnte nur Phenanthrenchinonyl-4-essigsäure oder Phenanthrenchinon-4-carbonsäure entstehen; eine Abspaltung der nicht an der Phenanthrenbrücke sitzenden Carboxylgruppe im Verlauf der Oxydation ist nicht wohl anzunehmen. Dagegen ergibt sich die Bildung von Phenanthrenchinon zwanglos aus der Formel XVI; danach entstünde bei der Oxydation zunächst unter Sprengung der Doppelbindung die Säure XX und aus dieser durch intramolekularen Wasserverlust die Phenanthren-9, 10-dicarbonsäure (XXI), welche nun unter Verlust der beiden Brückencarboxyle[2] Phenanthrenchinon liefert:



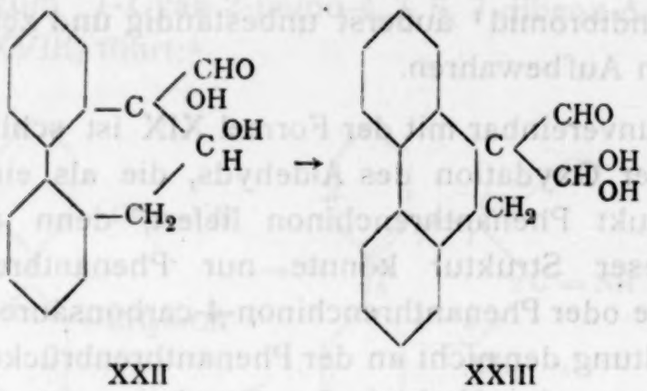
XX XXI

Noch wahrscheinlicher aber verläuft die Oxydation in folgender Weise: es entsteht zunächst der Körper XXII und aus diesem durch Pinakolinumlagerung unter gleichzeitiger Ringverengung[3] der Körper XXIII, der dann ebenfalls zu Phenanthrenchinon abgebaut wird.

[1] Fittig und Ostermayer, A., *166*, 363 (1873).

[2] Vgl. Beilstein, 3. Aufl., II, 1479; Liebermann und Zsuffa, B., *44*, 207 (1911).

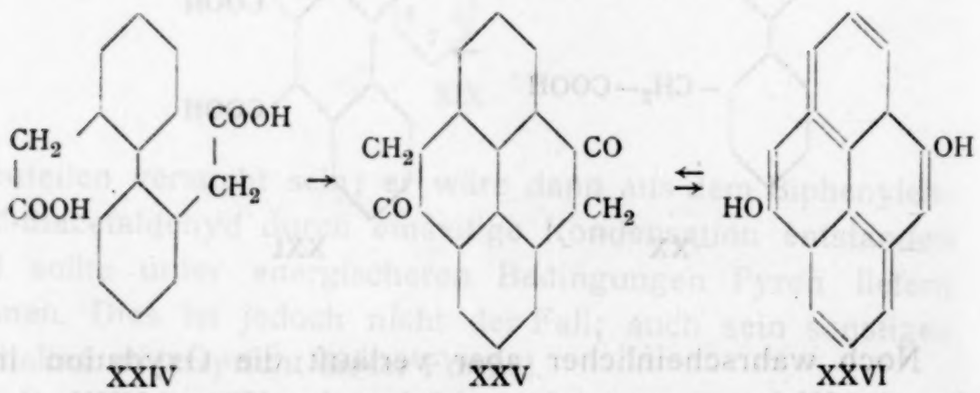
[3] Vgl. Werner und Grob, B., *37*, 2887 (1904).



XXII XXIII

Versuchsreihe B.

Da somit der eben beschriebene Weg nicht zum Pyren geführt hat, versuchte ich dieses Ziel auf andere Weise zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde aus *o*-Bitolyl[1] über das 2, 2′-Dibromomethylbiphenyl und das zugehörige Nitril die Biphenylen-2, 2′-diessigsäure (XXIV) dargestellt,[2] welche unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel in 1, 6-Dioxypyren (XXV und XXVI) übergehen sollte.



XXIV XXV XXVI

Dieser Übergang ist der Bildung von 1-Naphthol aus Phenylisocrotonsäure[3] und der Entstehung von 5, 11-Dioxychrysen

[1] Ullmann, A., *332*, 41 (1904).

[2] Die diesbezüglichen Versuche waren größtenteils bereits ausgeführt, als eine Abhandlung von Kenner und Turner (Soc., *99*, 2101 [1911]; C., 1912, I, 244) über die Darstellung dieser Verbindungen berichtete.

[3] Fittig und Erdmann, A., *227*, 242 (1885); Fittig, A., *255*, 17 (1889).

aus 1,4-Dihydro-2,3-diphenylmuconsäure[1] vollkommen analog, und er hat sich tatsächlich durchführen lassen.

Die Biphenylen-2, 2′-diessigsäure liefert nämlich beim Erhitzen mit wasserfreiem Chlorzink ein Produkt, das sich in Alkalien mit roter Farbe löst und aus dieser Lösung durch Säuren in roten Flocken fällen läßt. Die Ausbeute ist allerdings ziemlich schlecht, da nebenher weitgehende Verharzung eintritt; auch verliefen die Versuche, das Kondensationsprodukt in krystallinischer oder analysenreiner Form zu erhalten, erfolglos. Daß jedoch der Hauptsache nach das erwartete Dioxypyren vorlag, zeigte die Destillation mit Zinkstaub, welche Pyren lieferte, das durch Krystallform, Farbe und Pikrat als solches erkannt wurde.

Weit besser läßt sich aber die Biphenylen-2, 2′-diessigsäure auf dem Umweg über das Chlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid kondensieren. Man erhält so in glatter Reaktion und mit guter Ausbeute einen halogenfreien Körper, der sich zwar vollständig in Alkalien (auch in Soda) löst und aus dieser Lösung durch Säuren in gelben Flocken gefällt wird, der aber ebensowenig wie das mittels Chlorzink erhaltene Kondensationsprodukt krystallisiert zu erhalten war und bei der Analyse stets erheblich zu niedrige Kohlenstoffwerte lieferte. Doch muß auch dieses Produkt zum Großteil aus dem gewünschten 1,6-Dioxypyren bestanden haben, denn die Zinkstaubdestillation lieferte Pyren, das durch Pikrat, Schmelzpunkt und Analyse gekennzeichnet wurde.

Daß die Kondensation der Biphenylen-2, 2′-diessigsäure sowohl mit Chlorzink als auch auf dem Umweg über ihr Chlorid mittels Aluminiumchlorids im wesentlichen den gewünschten Verlauf nimmt, ergibt sich auch aus dem Umstand, daß diese Säure für sich beim Destillieren mit Zinkstaub kein Pyren liefert.

Die Reduktion des Dioxypyrens zum Kohlenwasserstoff läßt sich aber auch ohne Anwendung der Glühhitze durchführen, wenn man sie mit Jodwasserstoff und Phosphor vornimmt. Die Ausbeute ist nicht allzu schlecht; sie beträgt etwa 20%

[1] Beschke, A., *384*, 151 (1911).

der Theorie und dürfte sich bei systematischer Ausarbeitung der Versuchsbedingungen wohl noch steigern lassen. Das Produkt wurde durch Pikrat und Schmelzpunkt als Pyren erkannt. Bei den bisher bekannten Bildungsweisen für Pyren wird dessen Gerüst durch hohe Temperaturen zusammengefügt;[1] es liegt somit hier wohl die erste Methode vor, welche gestattet, diesen Kohlenwasserstoff ohne Anwendung brutaler und wenig durchsichtiger Reaktionen aufzubauen.

Was die Verwendbarkeit dieser Methode zur praktischen Darstellung von Pyren betrifft, so kann gesagt werden, daß sie kaum viel größere Mühe machen dürfte als die Abscheidung des Pyrens aus den heute im Handel befindlichen hochsiedenden Teerfraktionen, die etwa 1% an Pyren enthalten. Bei pyrenreicherem Ausgangsmaterial, wie es Graebe[2] seinerzeit zur Verfügung stand, wird aber das bisher geübte Verfahren wohl vorzuziehen sein.

Wie weit sich der synthetische Weg zum Aufbau von Abkömmlingen des Pyrens eignet, steht dahin und muß künftigen Versuchen vorbehalten bleiben.

Versuche. Reihe A.

o-Jodzimtsäuremethylester.

Man verestert *o*-Jodzimtsäure wie üblich mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff und erhält so den Ester als gelbliches Öl, das nach längerem Stehen in der Kälte zu schönen Nadeln erstarrt. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur kalten methylalkoholischen Lösung erhält man feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 40°.

Der Ester löst sich sehr leicht in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, der ihn schwieriger aufnimmt; er kocht unter Atmosphärendruck unter geringer Zersetzung bei 300 bis 310°.

Für die Analyse wurde der Ester über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

---

[1] Aus der kurzen Mitteilung von Freund (Ch. Z., 1912, 571) ist nichts Näheres zu entnehmen.

[2] A., *158*, 285 (1871).

0·1516 *g* Substanz: 0·0663 *g* J (nach Dennstedt).

Gefunden: J 43·73%. Berechnet für $C_{10}H_9O_2J$ = 288: 44·09%.

Kupferschmelze des *o*-Jodzimtsäuremethylesters.

5 *g* *o*-Jodzimtsäuremethylester und 3 *g* Kupferpulver werden im Verlaufe von drei Viertelstunden von 200 auf 300° erhitzt. Die Reaktion setzt bei etwa 270° ein, gleichzeitig erscheint im oberen Teile des Gefäßes ein in langen, farblosen Nadeln erstarrendes Destillat. Die erkaltete Schmelze wurde mit Benzol ausgezogen und die dunkelbraune Lösung abgedampft; da es jedoch nicht gelingen wollte, aus der zurückbleibenden dunklen Schmiere Krystalle zu gewinnen, wurde das Rohprodukt mit alkoholischem Kali einige Zeit gekocht. Beim Eingießen in heißes Wasser fiel ein braunes Öl aus, von dem abfiltriert wurde und das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhielt man glänzende, weiche Blättchen vom Schmelzpunkt 98°, die in Soda unlöslich sind.

Die Analyse ergab:

0·0946 *g* Substanz: 0·3273 *g* CO_2 und 0·0490 *g* H_2O.

Gefunden: C 94·36, H 5·79%. Berechnet für $C_{14}H_{10}$ = 178·1: C 94·33, H 5·67%.

Der Mischschmelzpunkt mit Phenanthren lag bei 98 bis 99°; durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entstanden rötlichgelbe Nädelchen, die bei raschem Erhitzen bei 207° schmolzen und die Reaktionen des Phenanthrenchinons zeigten.

Aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure einen dunklen, harzigen Niederschlag, den man abfiltriert, in wenig Eisessig löst und mit Tierkohle kocht. Das braune Filtrat scheidet bei längerem Stehen und nach Zusatz von Impfkrystallen schwach bräunliche Krystalle aus, die von 250° ab sintern und unter Braunfärbung bei 280 bis 282° schmelzen, also 2, 2′-Biphenylendiacrylsäure darstellen. Die Ausbeute ist jedoch so schlecht, daß sich dieser Weg als Darstellungsmethode nicht eignet.

Die ersten Versuche auf diesem Wege gingen vom Äthylester der *o*-Jodzimtsäure aus, der durch Diazotieren von

o-Aminozimtsäureester und Umsetzung der Diazoniumverbindung mit Jodkalium dargestellt wurde. Es wollte jedoch nicht gelingen, diesen Ester in reiner Form zu erhalten, da er flüssig ist und sich beim Destillieren unter Atmosphärendruck (Siedepunkt 304 bis 306°) unter Bildung von *o*-Jodzimtsäure zersetzt; auch durch Destillation im luftverdünnten Raume (Siedepunkt 175 bis 184° unter 12 *mm* Druck) konnte kein reines Produkt erhalten werden. Die Umsetzung des rohen Äthylesters mit Kupferpulver lieferte noch mehr Schmieren als die des Methylesters; bemerkenswert ist, daß dabei kein Phenanthren gebildet wurde.

o-Jodbenzaldehyd.[1]

12·1 *g* *o*-Aminobenzaldehyd werden bei Zimmertemperatur in etwa 10 cm^3 Eisessig gelöst und zu dieser rotgelben Lösung 80 cm^3 konzentrierte Salzsäure ($d = 1{\cdot}19$), die auf —5 bis —10° vorgekühlt sind, zugesetzt. Man schwenkt in der Kältemischung um, bis ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer —2 bis —5° zeigt, und läßt dann unter fortwährendem Umschütteln eine Lösung von 6·9 *g* Natriumnitrit in wenig Wasser zutropfen. Nach dem Eintragen des Nitrits verdünnt man mit Eiswasser auf das doppelte bis dreifache Volum, wodurch klare Lösung eintreten soll, und gießt die Diazoniumlösung zu einer eiskalten Auflösung von 30 *g* Kaliumjodid in etwa 100 bis 150 cm^3 Wasser. Es scheidet sich sofort das rotgelbe Diazoniumjodid ab, das sich nach wenigen Augenblicken unter Stickstoffentwicklung zu zersetzen beginnt. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad bis zur völligen Zersetzung, entfärbt durch Zusatz von etwas Sulfit und treibt den Aldehyd mit Wasserdampf ab; er geht als blaßgelbliches, bald zu Krystallen vom Schmelzpunkt 37° (wie angegeben) erstarrendes Öl über. Destilliert man das wässerige Filtrat nochmals mit Dampf, so kann man noch etwas, jedoch weniger reinen Aldehyd gewinnen.

Ausbeute 17 *g* = 77% der Theorie.

---

[1] Vgl. Bamberger und Demuth, B., *34*, 1338 (1901); F. Mayer, B., *44*, 2304 (1911).

o-Jodbenzalanilin[1]

wurde durch Erwärmen berechneter Mengen der Komponenten in alkoholischer Lösung dargestellt. Den Schmelzpunkt fand ich bei 71°; F. Mayer gibt 75 bis 76° an. Ausbeute 95% der Theorie. Das

Dianil des Diphenaldehyds[2]

wurde im wesentlichen übereinstimmend mit den Angaben von F. Mayer dargestellt. Zum Ausziehen der Schmelze eignet sich jedoch Alkohol viel besser als Benzol, da dieses auch viel Harz mit in Lösung bringt; der alkoholische Auszug scheidet nach Behandlung mit Tierkohle und Einengen das Reaktionsprodukt sofort in schönen Krystallen ab. Schwach gelbbräunliche Tafeln (aus Methylalkohol); Schmelzpunkt 100 bis 101° (F. Mayer 98 bis 99°).

Ausbeute 74% der Theorie.

Diphenaldehyd (2, 2'-Dialdehydobiphenyl, Formel XIII).[3]

Darstellung übereinstimmend mit F. Mayer's Angaben; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Feine, zu Büscheln verwachsene Nadeln; Schmelzpunkt 63° (Kenner und Turner 62°; F. Mayer 67°).

Durch Oxydation mit alkalischem Permanganat erhält man eine in farblosen Prismen krystallisierende Säure, deren Schmelzpunkt (228 bis 229°) mit dem für Diphensäure angegebenen übereinstimmt.

Zur Überführung in

Phenanthrenchinon[4]

löst man 0·5 *g* Aldehyd in 5 *cm*³ Alkohol, setzt eine Lösung von 0·1 *g* Cyankalium in 2·5 *cm*³ Wasser zu und kocht die

---

[1] F. Mayer, B., *44*, 2304 (1911).

[2] F. Mayer, B., *45*, 1107 (1912),

[3] Kenner und Turner, Soc., *99*, 2101 (1911): C., 1912, I, 244; F. Mayer, B., *45*, 1107 (1912).

[4] F. Mayer, B., *45*, 1105 (1912).

rote Lösung 1 Stunde am Rückflußkühler. Beim Abkühlen scheiden sich allmählich braunrote Krystalle aus, die sich in Berührung mit Luft dunkel färben. Man verdünnt mit Wasser, setzt etwas Natronlauge zu und schüttelt um, bis der Niederschlag schmutzig grünlichschwarz geworden ist und saugt ab. An der Luft nimmt die Farbe des Niederschlages allmählich einen gelblichen Ton an; man löst ihn in Eisessig und setzt in der Siedehitze Chromsäure zu, bis die braune Farbe nicht mehr verschwindet, und verdünnt dann mit heißem Wasser bis zur bleibenden Trübung. Beim Erkalten krystallisieren rötlichgelbe Nädelchen aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 201 bis 203° schmelzen; die Mischprobe mit Phenanthrenchinon schmilzt bei 201 bis 205°.

Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

2, 2′-Biphenylendiacrylsäure.[1]

12 *g* Diphenaldehyd, 12 *g* wasserfreies Natriumacetat und 100 *g* Essigsäureanhydrid werden 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, bläst die Hauptmenge der Essigsäure mit Dampf ab, filtriert und kocht den harzigen Rückstand mit verdünnter Natronlauge, wodurch er bis auf einen geringen Rest in Lösung geht. Nach dem Filtrieren und Erkalten fällt man die alkalische Lösung mit Salzsäure und erhält so gelbliche, zusammenballende Flocken, die man abfiltriert, in gelinder Wärme trocknet und schließlich aus wenig Eisessig unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Die Säure scheidet sich nach einiger Zeit in farblosen, flachen Nadeln aus, die zu Drusen zusammengewachsen sind und von 250° ab stark sintern, um bei 278 bis 283° unter Dunkelfärbung zu schmelzen; F. Mayer gibt den Schmelzpunkt zu 286° (unter Aufschäumen) an. Ausbeute an reiner Säure 1·2 *g*.

Analyse (Substanz bei 120° getrocknet):

0·1074 *g* Substanz: 0·2891 *g* CO_2 und 0·0478 *g* H_2O.

Gefunden: C 73·41, H 4·98%. Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4 = 294·1$: C 73·44, H 4·80%.

---

[1] F. Mayer, B., *44*, 2304 (1911).

Aus der Mutterlauge der Biphenylen-2, 2′-diacrylsäure scheiden sich bei starkem Einengen Krystalle aus; durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol erhält man farblose, breite Nadeln, die in Soda unlöslich sind und bei 134° schmelzen.

Die Analyse ergab (Substanz bei 105° getrocknet):

I. 0·2003 *g* Substanz: 0·5841 *g* CO_2 und 0·0849 *g* H_2O.

II. 0·1092 *g* Substanz: 0·3202 *g* CO_2 und 0·0549 *g* H_2O.

Gefunden: C I 79·53, II 79·97, H I 4·74, II 5·62%. Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2 = 210·1$: C 79·96, H 4·80%.

Danach liegt hier das von Kenner und Turner[1] beschriebene Lacton der Biphenylen-2-carbinol-2′-carbonsäure (Schmelzpunkt angegeben 132°) vor; es findet also hier dieselbe Umlagerung des Diphenaldehyds statt, wie sie durch starkes Alkali bewirkt wird, nur entsteht nicht die freie Säure, sondern durch Wasserentziehung ihr Lacton.

Diamid der 2, 2′-Biphenylendiacrylsäure.

0·5 *g* 2, 2′-Biphenylendiacrylsäure werden mit der mehrfachen Menge Thionylchlorid auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt und der Überschuß des Thionylchlorids dann im Vakuum über Kalk weggesaugt. Das hinterbleibende bräunliche Öl, das wohl für das Säurechlorid anzusehen ist, wird in Benzol gelöst, in die Lösung trockenes Ammoniak eingeleitet und nach einigem Stehen abgedampft. Den Rückstand behandelt man einige Zeit mit warmem Wasser und krystallisiert ihn dann aus Eisessig um; man erhält ihn so in schönen weißen Nädelchen, die sich bei hoher Temperatur zersetzen, ohne zu schmelzen.

Analyse (Substanz bei 120° getrocknet):

0·1279 *g* Substanz: 10·8 cm^3 N (17°, 733 *mm*).

Gefunden: N 9·59%. Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2N_2 = 292·2$: 9·61%.

[1] Soc., *99*, 2101 (1911).

Die weitere Verarbeitung des Amids nach Weerman[1] auf 2, 2′-Biphenylendiacetaldehyd wurde nach einigen Vorversuchen aufgegeben, weil die benötigte 2, 2′-Biphenylendiacrylsäure sehr schwer in größeren Mengen zu beschaffen ist und der mittlerweile betretene Weg über den *o*-Jodphenylacetaldehyd besser zum Ziele führte.

o-Jodzimtsäure.

Die Säure wurde auf zwei Wegen dargestellt: sowohl durch Diazotieren von *o*-Aminozimtsäure[2] und Umsetzung der Diazoniumlösung mit Jodkalium[3] als auch aus *o*-Jodbenzaldehyd nach Perkin. Das letztgenannte Verfahren ist bequemer und gibt bessere Ausbeuten.

5 *g* *o*-Jodbenzaldehyd, 2·5 *g* wasserfreies Natriumacetat und 20 *g* Essigsäureanhydrid werden $8^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht (Badtemperatur 150°). Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und kocht unter Durchleiten von Wasserdampf, bis die Hauptmenge der Essigsäure verjagt ist, filtriert nach dem Abkühlen den hellbräunlichen Harzklumpen und die aus der Lösung abgeschiedenen Krystalle ab, versetzt sie mit sehr verdünnter Natronlauge in geringem Überschuß und destilliert abermals mit Dampf. Das Destillat enthält etwas *o*-Jodbenzaldehyd, der durch Abfiltrieren zurückgewonnen werden kann; der Niederschlag im Kolben löst sich bis auf einen geringen Rest dunklen Harzes klar auf. Man filtriert, säuert mit Salzsäure an und erhält so die *o*-Jodzimtsäure in weißen Flocken, die nach Absaugen, Trocknen und Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 216 bis 217° schmelzen (Gabriel und Herzberg[4] geben 212 bis 214° an).

Die Ausbeute beträgt 85·5% der Theorie.

Da Versuche, die *o*-Jodzimtsäure mittels Natriumhypochlorit nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Lipp[5] zu

---

[1] R., *26*, 203; C., 1907, II, 1167; C., 1909, II, 1096; R., *29*, 18 (1910); C., 1910, I, 1515.

[2] Gabriel, B., *15*, 2295 (1882).

[3] Gabriel und Herzberg, B., *16*, 2037 (1883).

[4] B., *16*, 2037 (1883).

[5] A., *219*, 182 (1883).

o-Jodphenylacetaldehyd abzubauen, unbefriedigend verliefen, benutzte ich das Verfahren von Weerman,[1] das sich als sehr zweckmäßig erwies.

o-Jodzimtsäureamid.

o-Jodzimtsäure wird mit der mehrfachen Menge Thionylchlorid bis zur Lösung erwärmt und dann der Überschuß des Chlorierungsmittels an der Pumpe abgesaugt. Das Chlorid hinterbleibt so als Krystallkuchen, der an der Oberfläche schwach bräunlich gefärbt ist und aus dicht verfilzten weißen Nädelchen besteht, welche bei 63 bis 64° schmelzen. Es kann ohne Reinigung weiterverarbeitet werden.

Zur Darstellung des Amids trägt man das fein gepulverte Chlorid in konzentriertes wässeriges Ammoniak ein, erwärmt schließlich noch einige Zeit, saugt dann den weißen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Er krystallisiert aus sehr viel heißem Wasser in feinen Nadeln, aus Methylalkohol, der als Lösungsmittel vorzuziehen ist, in viereckigen Blättchen von hellbräunlicher Farbe, die bei 204 bis 205° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 86% der Theorie.

0·2224 *g* Substanz: 10·2 *cm*³ N (20°, 730 *mm*).

Gefunden: N 5·13%. Berechnet für C_9H_8ONJ = 273·1: 5·14%.

o-Jodstyrylaminoameisensäuremethylester (*o*-Jodstyrylcarbaminsäuremethylester) *o*-$J.C_6H_4.CH:CH.NH.COOCH_3$.

Man löst 5·46 *g* *o*-Jodzimtsäureamid in 120 *cm*³ siedenden Methylalkohols (eben genügende Menge) und läßt dann 26 *cm*³ einer Natriumhypochloritlösung mit 55 *g* wirksamem Chlor im Liter[2] einlaufen. Die klare Lösung wird noch einige Minuten

---

[1] R., *26*, 203; C., 1907, II, 1167; C., 1909, II, 1096; R., *29*, 18 (1910); C., 1910, I, 1515.

Herr R. A. Weerman hatte die Freundlichkeit, mir persönlich nähere Angaben mitzuteilen, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

[2] Graebe, B., *35*, 2753 (1902).

Die weitere Verarbeitung des Amids nach Weerman[1] auf 2, 2′-Biphenylendiacetaldehyd wurde nach einigen Vorversuchen aufgegeben, weil die benötigte 2, 2′-Biphenylendiacrylsäure sehr schwer in größeren Mengen zu beschaffen ist und der mittlerweile betretene Weg über den *o*-Jodphenylacetaldehyd besser zum Ziele führte.

o-Jodzimtsäure.

Die Säure wurde auf zwei Wegen dargestellt: sowohl durch Diazotieren von *o*-Aminozimtsäure[2] und Umsetzung der Diazoniumlösung mit Jodkalium[3] als auch aus *o*-Jodbenzaldehyd nach Perkin. Das letztgenannte Verfahren ist bequemer und gibt bessere Ausbeuten.

5 *g* *o*-Jodbenzaldehyd, 2·5 *g* wasserfreies Natriumacetat und 20 *g* Essigsäureanhydrid werden $8^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht (Badtemperatur 150°). Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und kocht unter Durchleiten von Wasserdampf, bis die Hauptmenge der Essigsäure verjagt ist, filtriert nach dem Abkühlen den hellbräunlichen Harzklumpen und die aus der Lösung abgeschiedenen Krystalle ab, versetzt sie mit sehr verdünnter Natronlauge in geringem Überschuß und destilliert abermals mit Dampf. Das Destillat enthält etwas *o*-Jodbenzaldehyd, der durch Abfiltrieren zurückgewonnen werden kann; der Niederschlag im Kolben löst sich bis auf einen geringen Rest dunklen Harzes klar auf. Man filtriert, säuert mit Salzsäure an und erhält so die *o*-Jodzimtsäure in weißen Flocken, die nach Absaugen, Trocknen und Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 216 bis 217° schmelzen (Gabriel und Herzberg[4] geben 212 bis 214° an).

Die Ausbeute beträgt 85·5% der Theorie.

Da Versuche, die *o*-Jodzimtsäure mittels Natriumhypochlorit nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Lipp[5] zu

---

[1] R., *26*, 203; C., 1907, II, 1167; C., 1909, II, 1096; R., *29*, 18 (1910); C., 1910, I, 1515.

[2] Gabriel, B., *15*, 2295 (1882).

[3] Gabriel und Herzberg, B., *16*, 2037 (1883).

[4] B., *16*, 2037 (1883).

[5] A., *219*, 182 (1883).

o-Jodphenylacetaldehyd abzubauen, unbefriedigend verliefen, benutzte ich das Verfahren von Weerman,[1] das sich als sehr zweckmäßig erwies.

o-Jodzimtsäureamid.

o-Jodzimtsäure wird mit der mehrfachen Menge Thionylchlorid bis zur Lösung erwärmt und dann der Überschuß des Chlorierungsmittels an der Pumpe abgesaugt. Das Chlorid hinterbleibt so als Krystallkuchen, der an der Oberfläche schwach bräunlich gefärbt ist und aus dicht verfilzten weißen Nädelchen besteht, welche bei 63 bis 64° schmelzen. Es kann ohne Reinigung weiterverarbeitet werden.

Zur Darstellung des Amids trägt man das fein gepulverte Chlorid in konzentriertes wässeriges Ammoniak ein, erwärmt schließlich noch einige Zeit, saugt dann den weißen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Er krystallisiert aus sehr viel heißem Wasser in feinen Nadeln, aus Methylalkohol, der als Lösungsmittel vorzuziehen ist, in viereckigen Blättchen von hellbräunlicher Farbe, die bei 204 bis 205° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 86% der Theorie.

0·2224 *g* Substanz: 10·2 *cm*³ N (20°, 730 *mm*).

Gefunden: N 5·13%. Berechnet für C_9H_8ONJ = 273·1: 5·14%.

o-Jodstyrylaminoameisensäuremethylester (*o*-Jodstyrylcarbaminsäuremethylester) *o*-$J.C_6H_4.CH:CH.NH.COOCH_3$.

Man löst 5·46 *g* *o*-Jodzimtsäureamid in 120 *cm*³ siedenden Methylalkohols (eben genügende Menge) und läßt dann 26 *cm*³ einer Natriumhypochloritlösung mit 55 *g* wirksamem Chlor im Liter[2] einlaufen. Die klare Lösung wird noch einige Minuten

---

[1] R., *26*, 203; C., 1907, II, 1167; C., 1909, II, 1096; R., *29*, 18 (1910); C., 1910, I, 1515.

Herr R. A. Weerman hatte die Freundlichkeit, mir persönlich nähere Angaben mitzuteilen, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

[2] Graebe, B., *35*, 2753 (1902).

auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine geringe Trübung eintritt, dann rasch abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Die hierdurch entstehende Milch erstarrt beim Umschütteln zu einem Brei schöner Krystallblätter, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden; sie schmelzen bei 119 bis 121° und sind genügend rein zu weiterer Verarbeitung. Die Ausbeute beträgt 73·5% der Theorie.

Für die Analyse wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert; man erhält so farblose Blättchen, die von 100° ab sintern und bei 128 bis 130° schmelzen.

Analyse (Substanz im Vakuum getrocknet):

0·3024 *g* Substanz: 12·5 cm^3 N (23°, 731 *mm*).

Gefunden: N 4·58%. Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2NJ = 303·1$: 4·63%.

o-Jodphenylacetaldehyd.

6 *g* roher *o*-Jodstyrylaminoameisensäuremethylester werden mit 500 cm^3 Wasser und 6 *g* 12prozentiger Schwefelsäure (zur Verseifung eben genügende Menge) am absteigenden Kühler gekocht; der entstehende Aldehyd geht mit den Wasserdämpfen als farbloses Öl über, das bald zu schönen, weißen Nadeln erstarrt. Man setzt die Destillation so lange fort, bis der Ablauf klar erscheint, indem man zweckmäßigerweise immer wieder die wässerige Aldehydmutterlauge in den Destillationskolben zurückgibt. Das Ende der Reaktion erkennt man außer am Klarwerden des Destillates auch daran, daß die öligen Tropfen des Ausgangsmaterials bis auf einen sehr geringfügigen harzigen Rest völlig verschwunden sind.

Die im Destillationskolben zurückbleibende Lösung scheidet beim Erkalten schöne, etwas gelblich gefärbte Krystalle aus; durch Schmelzpunkt und Analyse erweisen sie sich als *o*-Jodzimtsäureamid, das offenbar der Reaktion mit Natriumhypochlorit entgangen ist.

Der so erhaltene *o*-Jodphenylacetaldehyd ist so gut wie rein und kann ohne weitere Reinigung verarbeitet werden; die Ausbeute beträgt 76% der Theorie. Für die Analyse wurde er in wenig Methylalkohol gelöst und die erkaltete Lösung vorsichtig mit kaltem Wasser versetzt, wodurch man feine, weiße

Nadeln erhält, welche bei 35 bis 36° schmelzen. Der Körper hat also fast denselben Schmelzpunkt wie der *o*-Jodbenzaldehyd (Schmelzpunkt 37°); reibt man jedoch beide Aldehyde zusammen, so zerfließen die Krystalle sofort zu einem Öl. Auch der Geruch der beiden Aldehyde ist sehr verschieden. Während der des *o*-Jodbenzaldehyds dem seines halogenfreien Stammkörpers sehr ähnlich ist, riecht der *o*-Jodphenylacetaldehyd sehr angenehm blumenartig, schließt sich also hierin dem Phenylacetaldehyd an.

Analyse (Substanz im Vakuum getrocknet):

0·1389 *g* Substanz: 0·1324 *g* AgJ.

Gefunden: J 51·52%. Berechnet für $C_8H_7OJ = 246$: 51·61%.

Beim Erhitzen des Aldehyds mit Kupferpulver tritt zwar Reaktion ein, doch findet gleichzeitig auch weiter gehende Zersetzung statt; aus dem schmierigen Benzolauszug der Schmelze konnte nichts Brauchbares gewonnen werden. Dieses Verhalten ist nicht weiter verwunderlich, denn schon das 4,4′-Dialdehydobiphenyl[1] und das ihm entsprechende *o*-Isomere[2] sind aus der Kupferschmelze der freien Jodaldehyde nur schwierig zu erhalten; der weit reaktionsfähigere Phenylacetaldehydabkömmling zersetzt sich daher in noch viel höherem Grade.

Die Aldehydgruppe war daher festzulegen, wenn das Ziel erreicht werden sollte. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das

Benzylphenylhydrazon

des Aldehyds dargestellt. (Das Phenylhydrazon erschien wegen des freien Hydrazinwasserstoffatoms ungeeignet.[3])

Hierzu löst man 1·2 *g* *o*-Jodphenylacetaldehyd unter schwachem Erwärmen in 10 *cm*³ Alkohol, setzt 1 *g* Benzylphenylhydrazin zu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen trübt sich die Lösung und scheidet bald

[1] Ullmann, A., *332*, 74 (1904).

[2] F. Mayer, B., *44*, 2304 (1911).

[3] Vgl. Ullmann, A., *332*, 60 (1904).

Krystalle aus; durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dicke farblose Nadeln, die bei 104 bis 105° schmelzen.

0·2328 *g* Substanz: 13·8 cm^3 N (21°, 731 *mm*).

Gefunden: N 6·62%. Berechnet für $C_{21}H_{19}N_2J = 426·1$: 6·58%.

Beim Erhitzen des Hydrazons mit Kupferpulver tritt lebhafte Reaktion ein; gleichzeitig entwickeln sich jedoch unter Dunkelfärbung der Masse ammoniakalisch riechende Dämpfe und aus dem schmierigen Reaktionsprodukt ist nichts Brauchbares herauszuarbeiten, es tritt somit völlige Zersetzung ein.

Dagegen gelingt es, das

***o*-Jodphenylacetaldehyddimethylacetal**

mit Kupfer erfolgreich umzusetzen.

Zur Darstellung des Acetals[1] versetzt man den Aldehyd mit der vierfachen Menge einprozentiger methylalkoholischer Salzsäure, worin er sich unter schwacher Erwärmung löst, und läßt die Lösung 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die weitere Aufarbeitung geschah nach den Angaben von E. Fischer und E. Hoffa.

Bei der Destillation geht das Acetal unter einem Druck von 19 *mm* bei 144° über; Vorlauf und Rückstand sind gering. Ausbeute 76·3% der Theorie.

Es stellt ein farbloses dünnflüssiges Öl von schwachem, aber angenehmem Geruch dar; bei der Analyse lieferten

0·1051 *g* Substanz: 0·0849 *g* AgJ.

Gefunden: J 43·68%. Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2J = 292$: 43·48%.

2, 2′-Biphenylendiacetaldehydtetramethylacetal (Formel XV).

Gleiche Gewichtsteile *o*-Jodphenylacetaldehyddimethylacetal und Naturkupfer *C* werden in einem Bad erhitzt und die bei 235° einsetzende Reaktion durch viertelstündiges Erhitzen auf 260° zu Ende geführt. Man kocht die weiche Reaktions-

[1] E. Fischer und E. Hoffa, B., *31*, 1990 (1898).

masse mit Methylalkohol aus und destilliert das nach dem Abdampfen des Alkohols zurückbleibende braune Öl unter vermindertem Druck, wobei nach einem nicht sehr großen Vorlauf die Hauptmenge bei 210 bis 211° (13 *mm* Druck) übergeht; im Kolben bleibt ein wenig firnisartiger Rückstand.

Man erhält so ein dickes, etwas gelbliches und fast geruchloses Öl, das auch bei längerem Stehen nicht erstarrt, in einer Ausbeute von 82·3% der Theorie.

0·1402 *g* Substanz: 0·3770 *g* CO_2 und 0·1007 *g* H_2O.

Gefunden: C 73·33; H 8·22%. Berechnet für $C_{20}H_{26}O_4 = 330·2$ C 72·68; H 7·94%.

Wie die Analyse zeigt, ist der Körper ziemlich rein Halogen war darin nicht nachzuweisen. Auf völlige Reinigung wurde verzichtet, da sie viel Substanz gekostet hätte und zur weiteren Verarbeitung nicht nötig war.

Aus dem Vorlauf kann durch Destillation unter Atmosphärendruck eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit erhalten werden, die zwischen 214 und 220° siedet; sie dürfte wohl das Dimethylacetal des Phenylacetaldehyds sein, für welches der Siedepunkt 219 bis 221° (korr.) angegeben[1] und dessen Entstehung hier ja leicht erklärlich ist.

4, 5, 6, 7-Dibenz-Δ-1, 4, 6-cycloheptatrien-1-aldehyd (Formel XVI).

2 *g* 2, 2′-Biphenylendiacetaldehydtetramethylacetal und 100 cm^3 dreiprozentige Schwefelsäure werden 1½ Stunden unter Einleiten von Kohlendioxyd am Rückflußkühler gekocht.[2] Man kühlt ab, äthert das zähe Öl aus, verdampft den Äther, löst den zurückbleibenden gelblichen Sirup in wenig Methylalkohol, kocht mit Tierkohle auf und filtriert. Beim Erkalten scheiden sich schneeweiße, bei starker Konzentration der Lösung zu kugeligen Drusen verwachsene Nadeln von angenehm blumenartigem Geruch ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 108 bis 109° schmelzen.

[1] E. Fischer und E. Hoffa, B., *31*, 1990 (1898).

[2] E. Fischer und E. Hoffa, B., *31*, 1991 (1898).

Für die Analyse wurden sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·1460 *g* Substanz: 0·4658 *g* CO_2 und 0·0709 *g* H_2O.

Gefunden: C 87·01, H 5·43%. Berechnet für $C_{16}H_{12}O = 220·1$: C 87·23, H 5·49%.

Der Körper ist sonach um eine Molekel Wasser ärmer als der erwartete 2, 2′-Biphenylendiacetaldehyd. Die Entscheidung zwischen den beiden in Betracht kommenden Formeln: Phenanthryl-4-acetaldehyd (XIX) oder Dibenzcycloheptatrienaldehyd wird durch die Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig geliefert. Löst man nämlich 0·1 *g* Aldehyd in 5 *cm*³ Eisessig und setzt dann auf dem siedenden Wasserbad eine Lösung von etwa 0·4 *g* Chromsäure in einigen Tropfen Wasser und 3 *cm*³ Eisessig zu, so tritt sofort lebhafte Reaktion unter Gasentwicklung und Verfärbung ein. Verdünnt man nach einigen Minuten mit heißem Wasser, so scheiden sich besonders beim Erkalten gelbrote Nädelchen aus, die bei 199 bis 203° schmelzen; die Mischprobe mit Phenanthrenchinon schmilzt bei 203 bis 204°. Auch mit Natronlauge und Hydrosulfit zeigen sie die Reaktionen des Phenanthrenchinons: zunächst grüne Lösung, die rasch in Gelb übergeht (Phenanthrenhydrochinon); beim Durchschütteln mit Luft kehrt die grüne Farbe wieder zurück und bleibt längere Zeit bestehen (Phenanthrenchinhydron). Ein anderes Oxydationsprodukt als Phenanthrenchinon war nicht zu fassen, insbesondere scheiterten alle Versuche, eine Phenanthrenchinoncarbonsäure aufzufinden; auch Kaliumpermanganat lieferte nur unreines Phenanthrenchinon, aber keine Säure.

Versuche, den Aldehyd mit Silberoxyd zur entsprechenden Carbonsäure zu oxydieren, verliefen ohne Erfolg, wenigstens war keine krystallisierbare Substanz in verarbeitbarer Menge zu erhalten.

Die ungesättigte Natur des Aldehyds geht aus seinem Verhalten gegen Permanganat und Soda und gegen Brom hervor. Löst man etwas Aldehyd in einigen Tropfen Alkohol, setzt etwas Sodalösung zu und fügt zu dieser Mischung Kaliumpermanganatlösung, so tritt augenblicklich Entfärbung ein.

Ein Parallelversuch unter denselben Bedingungen mit Benzaldehyd zeigt erst nach einiger Zeit Verblassen der Permanganatfarbe.

1, 2-Dibrom-4, 5, 6, 7-dibenz-Δ-4, 6-cycloheptadien-1-aldehyd.

Man löst den ungesättigten Aldehyd in Eisessig und versetzt in der Kälte mit der für Addition von 2 Atomen berechneten Menge in Eisessig gelösten Broms. Es tritt sehr rasch Entfärbung ein; nach einigem Stehen gießt man in Wasser, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Methylalkohol um. Man erhält so farblose Nadeln, die sich von etwa 130° an bräunen und bei 133° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Für die Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·1048 *g* Substanz: 0·1041 *g* AgBr.

Gefunden: Br 42·27%. Berechnet für $C_{16}H_{12}OBr_2 = 380·0$: 42·08%.

Versuchsreihe B.

2, 2′-Dibromomethylbiphenyl

wurde aus 2, 2′-Dimethylbiphenyl[1] durch Bromieren bei 110°, am besten im direkten Sonnenlicht, dargestellt. Den Angaben von Kenner und Turner[2] ist hinzuzufügen, daß der Schmelzpunkt des Bromids bei 90° (statt 87·5°) gefunden wurde, daß sich zum Umkrystallisieren Petroläther als Lösungsmittel empfiehlt, und daß die Ausbeute etwas besser ist, nämlich etwa gleich dem Gewicht des angewandten *o*-Bitolyls.

Die Darstellung des

2, 2′-Dicyanomethylbiphenyls (Formel XVII)

geschah nach der Vorschrift von Kenner und Turner. Versucht man den Körper analog dem Benzylcyanid[3] darzustellen,

---

[1] Ullmann, A., *332*, 41 (1904).

[2] Soc., *99*, 2101 (1911); C., 1912, I, 244.

[3] W. Mann, B., *14*, 1645 (1881).

indem man die alkoholisch-wässerige Lösung von Bromid und Cyankalium nach Ablauf der ersten heftigen Reaktion noch einige (etwa 3) Stunden kocht, so erhält man an seiner Statt das

1-Cyan-2-imino-4, 5, 6, 7-dibenz-Δ-4, 6-cycloheptadien (Formel XVIII);

farblose Nadeln aus Methylalkohol vom Schmelzpunkt 191° (angegeben 189°), das Kenner und Turner aus dem 2, 2′-Dicyanomethylbiphenyl durch Einwirkung von Natriumäthylat dargestellt haben.

Durch dreistündiges Erhitzen des Iminocyandibenzcycloheptadiens mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 150° erhält man eine aus Eisessig in farblosen Nadeln krystallisierende, stickstoffhaltige Säure vom Schmelzpunkt 222°; aus ihrer Zusammensetzung:

0·1293 *g* Substanz: 0·3881 *g* CO_2 und 0·0543 *g* H_2O;
0·1373 *g* Substanz: 8·8 *cm*³ N (19°, 736 *mm*);
Gefunden: C 81·86%; H 4·70%; N 7·26%

konnte keine annehmbare Formel abgeleitet werden.

Erhitzt man aber 1 *g* des Iminocyanids mit 3 *g* Kalihydrat und 20 *cm*³ Alkohol 4½ Stunden auf 145°, gießt dann in Wasser, verjagt den Alkohol, filtriert und säuert an, so erhält man eine anfangs schmierige, aber bald krystallinisch werdende Fällung; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt (152°) mit dem von Kenner und Turner für 2, 2′-Biphenylendiessigsäure (Formel XXIV) angegebenen übereinstimmt; die Analyse:

0·1185 *g* Substanz: 0·3101 *g* CO_2 und 0·0574 *g* H_2O;
Gefunden: C 71·37, H 5·42%. Berechnet: C 71·08, H 5·22%

bestätigt diesen Befund.

Am besten stellt man die

2, 2′-Biphenylendiessigsäure (Formel XXIV)

jedoch aus ihrem Nitril, dem 2, 2′-Dicyanomethylbiphenyl, durch vierstündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge konzentrierter

Salzsäure auf 130 bis 140° her. Nach dem Erkalten findet man die Flüssigkeit im Rohr von schönen weißen Krystallnadeln durchsetzt, die Hauptmenge der Substanz liegt jedoch als zusammengeschmolzener Klumpen am Boden. Man spült den Rohrinhalt mit Wasser heraus, saugt ab (die saure Mutterlauge enthält nur unwesentliche Mengen organischer Substanz) und krystallisiert die rohe 2, 2′-Biphenylendiessigsäure aus heißem Wasser um. Man erhält sie so in mehr als zentimeterlangen farblosen Nadeln, die bei 153 bis 154° schmelzen; die Ausbeute an reiner Säure beträgt 88% der Theorie. Aus der wässerigen Mutterlauge kann man durch Eindampfen noch etwas, jedoch weniger reine Säure gewinnen.

1, 6-Dioxypyren (?) (Formel XXVI).

1. Mittels Chlorzink. 1 *g* Biphenylen-2, 2′-diessigsäure und 5 *g* frisch geschmolzenes Chlorzink werden innig verrieben und unter Chlorcalciumverschluß 1 Stunde auf 160° erhitzt. Die schwarze, blasige Schmelze wird zur Entfernung des Chlorzinks und unveränderter Säure mit Wasser ausgekocht, dann gepulvert und mit siedendem Alkohol erschöpft. Der größere Anteil des Reaktionsproduktes bleibt hierbei ungelöst und besteht aus verkohlter Masse, die sich auch in Lauge nicht auflöst. Die rotgelbe, stark grün fluoreszierende alkoholische Lösung scheidet auch nach starkem Einengen nichts aus, hingegen fällt Wasserzusatz rote Flocken, die sich in Natronlauge ohne Rückstand mit dunkelroter Farbe lösen. Die Ausbeute ist schlecht, sie beträgt wenig mehr als 0·1 *g*; höhere Reaktionstemperatur oder längeres Erhitzen liefern jedoch noch schlechtere Ergebnisse.

Da Krystallisierversuche ohne Erfolg verliefen, wurde das Rohprodukt im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet und verbrannt.

0·0979 *g* Substanz: 0·2979 *g* CO_2 und 0·0479 *g* H_2O (0·0001 *g* Asche).

Gefunden: C 82·99, H 5·47%. Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2 = 234·1$: C 82·02, H 4·30%.

Mischt man das Produkt mit dem mehrfachen Gewicht Zinkstaub und erhitzt das Gemenge im Proberohr über freier

Flamme bis zur Rotglut, so erhält man ein rotgelbes, sofort erstarrendes Destillat, das aus den charakteristischen rautenförmigen Blättchen zusammengesetzt erscheint, die dem Pyren eigentümlich sind. In Alkohol löst es sich mit rotgelber Farbe und grüner Fluoreszenz, alkoholische Pikrinsäure scheidet schöne dunkelrote Nadeln von Pyrenpikrat ab. Zu einer Analyse war die erhaltene Substanzmenge zu gering, doch stimmten alle Eigenschaften völlig mit dem Verhalten des rohen Pyrens überein, das nach dem unten angegebenen Verfahren erhalten wurde. Die Biphenylen-2, 2′-diessigsäure selbst liefert beim Destillieren mit Zinkstaub kein Pyren.

2. Mittels Aluminiumchlorid. Zur Überführung in das Chlorid erwärmt man die Biphenylen-2, 2′-diessigsäure mit dem mehrfachen Gewicht Thionylchlorid bis zur völligen Lösung und saugt den Überschuß des Chlorierungsmittels an der Pumpe ab. Der zurückbleibende, fast farblose, dicke Sirup gab bei der Analyse (im Vakuum über Kalk zur Konstanz gebracht):

0·1263 *g* Substanz: 0·1206 *g* AgCl.

Gefunden: Cl 23·61%. Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2Cl_2 = 307·0$: 23·10%.

Nach manchen vergeblichen Versuchen hat sich folgendes Kondensationsverfahren als das zweckmäßigste erwiesen: 2 *g* Biphenylen-2, 2′-diessigsäure werden in das Chlorid verwandelt, dieses mit etwa 20 cm^3 trockenem Nitrobenzol versetzt und durch Umschwenken gelöst. Man versetzt nun unter Kühlung mit Eiswasser mit 2 *g* (= 2 Mol) gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid, verschließt den Kolben durch ein Chlorcalciumrohr und läßt unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde im Eiswasser stehen; nach dieser Zeit hat die anfangs lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört und das Aluminiumchlorid ist völlig in der dunkelroten Lösung verschwunden. Man versetzt mit verdünnter Salzsäure, wobei Erwärmung auftritt, die jedoch nicht schadet, und bläst das Nitrobenzol mit Dampf ab. Das Kondensationsprodukt hinterbleibt als dunkel braunroter, in der Siedehitze weicher, in der Kälte spröder

Harzklumpen; man gießt die saure Flüssigkeit davon ab, versetzt mit sehr verdünnter Natronlauge und leitet abermals Dampf durch. Dabei gehen geringe Mengen eingeschlossenen Nitrobenzols mit über und das Harz löst sich ohne Rückstand mit roter Farbe (dünne Schichten sehen gelb aus) und blauer Fluoreszenz. Aus der Lösung fällen Säuren gelbe Flocken, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden.

Das so erhaltene Produkt löst sich leicht in heißem Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Äther, Essigäther und Eisessig, sehr schwer in Benzol, Xylol und Chloroform und ist unlöslich in Wasser. Die Lösungen sind in dünner Schicht gelb, in dicker rot und fluoreszieren grün; beim Abkühlen selbst konzentrierter Lösungen scheidet sich jedoch nichts oder nur amorphe Substanz aus.

Einen Schmelzpunkt besitzt der Körper nicht; beim Erhitzen färbt er sich oberhalb 100° allmählich dunkel, sintert bei etwa 175° und beginnt bei etwa 240° zu einem schwarzen Teer zusammenzuschmelzen, doch ist auch bei 260° noch nicht alles flüssig. Gleichzeitig macht sich die eintretende Zersetzung durch Erscheinen eines dunklen Anfluges an den Rohrwandungen bemerkbar. Die Ausbeute beträgt 1·5 *g*, d. i. etwa 85% der Theorie, bezogen auf Biphenylen-2, 2′-diessigsäure.

Da alle Reinigungs- und Krystallisationsversuche erfolglos blieben, wurde das rohe Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

I. 0·1425 *g* Substanz: 0·4145 *g* CO_2 und 0·0561 *g* H_2O (0·0012 *g* Asche).
II. 0·1072 *g* Substanz: 0·3119 *g* CO_2 und 0·0452 *g* H_2O.

Gefunden: C I 79·33, II 79·35%; H I 4·40, II 4·72%. Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2 = 234·1$: C 82·02, H 4·30%.

Pyren.

1. Durch Zinkstaubdestillation. Rohes Dioxypyren wird mit der mehrfachen Menge Zinkstaub innig verrieben (das Dioxypyren für sich zu pulvern, empfiehlt sich nicht, da es beim Reiben sehr stark elektrisch wird) und im Verbrennungsrohr (kleine Mengen in der Proberöhre) auf Rotglut erhitzt

(Wasserstoffstrom). Das rote, krystallinische Destillat löst man in Alkohol (rotgelbe Lösung, grüne Fluoreszenz), kocht mit Tierkohle und versetzt nach dem Filtrieren mit einer heißen, konzentrierten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot und scheidet beim Erkalten rote Nadeln aus, die nach Absaugen, Waschen und Trocknen von 211° ab sintern und bei 219 bis 221° schmelzen (Pyrenpikrat schmilzt bei 222°).

Man zersetzt das Pikrat durch Erwärmen mit verdünntem Ammoniak, filtriert den Kohlenwasserstoff ab, wäscht ihn mit heißem Wasser aus und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Man erhält so etwas rotstichig-gelbe Blättchen (Rauten) vom Schmelzpunkt 145 bis 148°; völlig rein bekommt man das Pyren durch Sublimation und Krystallisation aus Alkohol oder (einfacher) durch noch ein- bis zweimaliges Ausfällen als Pikrat und darauffolgendes Zerlegen mit Ammoniak. Es bildet dann schöne, mehrere Millimeter lange Rauten von grünstichig-gelber Farbe und schmilzt bei 148 bis 150°.

0·1086 *g* Substanz: 0·3779 *g* CO_2, 0·0501 *g* H_2O.

Gefunden: C 94·90, H 5·16%. Berechnet für $C_{16}H_{10} = 202·1$: C 95·00, H 5·00%.

Die Ausbeute läßt natürlich zu wünschen übrig; sie beträgt etwa 0·3 *g* an reinem Kohlenwasserstoff aus 5 *g* rohem Dioxypyren.

2. Mit Jodwasserstoff und Phosphor. Von den Versuchen, das Dioxypyren durch gelindere Reduktionsmittel als die Zinkstaubdestillation in den Kohlenwasserstoff überzuführen, war nur die Verwendung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor von Erfolg begleitet. Nach mancherlei Fehlschlägen gelang es schließlich, Pyren auf folgende Weise zu erhalten.

1 *g* rohes Dioxypyren, 10 cm^3 Jodwasserstoffsäure (Dichte 1·61) und 0·2 *g* roter Phosphor werden 5 Stunden auf 200° erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt und die zusammengesinterte dunkle Masse abgesaugt. Man zieht sie zunächst mit warmer, verdünnter Natronlauge aus, um noch Alkalilösliches zu entfernen, und kocht den Rückstand mit Alkohol aus. Die rotgelbe,

grün fluoreszierende Lösung wird stark eingeengt, mit Tierkohle gekocht und das Pyren durch Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure als Pikrat gefällt; das Pikrat wird mit Ammoniak zerlegt, der Kohlenwasserstoff abermals in das Pikrat übergeführt und dieser Vorgang nochmals wiederholt. So erhält man schöne, dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 222°; das daraus durch Zersetzen entstehende Pyren schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 149°, ist also völlig rein. Die Ausbeute beträgt 0·11 *g*; da aus dem Laugenauszug noch 0·3 *g* Dioxypyren durch Säure gefällt werden, entspricht dies einer Ausbeute von rund 20% der Theorie.

Diese Reduktionsmethode dürfte wohl noch verbesserungsfähig sein; eine systematische Ausarbeitung der Reaktionsbedingungen hätte jedoch mehr Ausgangsmaterial erfordert, als mir zur Verfügung stand. Bei höherer Temperatur oder längerer Reaktionsdauer entsteht ein in farblosen Blättchen krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 102°, dessen Pikrat (hellrote Nadeln) unscharf bei 145° schmilzt, und der wahrscheinlich bereits ein Hydrierungsprodukt des Pyrens darstellt; zu näherer Untersuchung war seine Menge zu gering.

Vollständige Löslichkeit des Chromihydrates in Ammoniak

von

Milorad Z. Jowitschitsch.

Aus dem Laboratorium der Bergbau-Abteilung in Belgrad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Die vollkommene Löslichkeit des Chromihydrates in Ammoniak ist bis jetzt unbekannt geblieben. In allen Lehrbüchern wird nur so viel angegeben, daß es sich nur äußerst wenig mit hellvioletter Farbe darin auflöst. Vor 4 Jahren[1] verwies ich auf die Möglichkeit einer vollständigen Löslichkeit, weil es mir mehrere Male gelang, nicht unbedeutende Mengen des Chromihydrates in ammoniakalischer Lösung zu erhalten. Dies geschah aber, ohne zu wissen wie, ganz zufällig, da bei wiederholten Versuchen, scheinbar unter ganz denselben Bedingungen, nur die Bestätigung der Literaturangaben über äußerst geringe Löslichkeit aufrecht erhalten werden konnte, bis sich die Sache endlich in Wirklichkeit als äußerst einfach erwiesen hat.

Das Chromihydrat läßt sich unter Einhaltung ganz einfacher Bedingungen in Ammoniak mit rubinroter Farbe zu jeder Zeit vollständig in Lösung bringen.

So wie die Cuprisalze mit wenig Ammoniak ein Hydrat liefern, das sich im Überschuß des Fällungsmittels auflöst, so werden auch die Chromisalze mit wenig Ammoniak als graue Niederschläge gefällt, welche sich im Überschuß von Ammoniak auflösen. Diese Ähnlichkeit des dreiwertigen Chroms mit zweiwertigem Kupfer geht noch weiter und nähert sich derjenigen

[1] Diese Sitzungsberichte, CXVII. Bd., Abt. IIb, p. 821.

des Magnesiums in seinem Benehmen dem Ammoniak gegenüber. In Anwesenheit sehr großer Quantitäten von Ammonchlorid werden die Chromisalze fast gar nicht gefällt; es tritt meistens bläulichrote Färbung auf unter Ausscheidung eines nur geringeren Niederschlages, der nach einiger Zeit auch in Lösung mitgerissen wird. Somit steht diese letztere Tatsache in Widerspruch mit einigen Literaturangaben, nach welchen die Gegenwart von Ammonchlorid keinen Einfluß auf die Löslichkeit des Chromihydrates in Ammoniak ausübt.[1] Aus der Chromgruppe von allen dreiwertigen Elementen verhält sich, soweit mir bekannt, nur Mangan so wie Magnesium dem Ammoniak gegenüber und dieses nur in Manganosalzen, welche aus ammoniakalischer Lösung Luftsauerstoff absorbieren und Mangan vollständig als Oxyhydrat ausscheiden.

Aus der rubinroten Lösung wurden Substanzen erhalten, die in sich neben Hydroxylgruppen nur Ammoniak oder dieses und Säurereste zu gleicher Zeit enthielten, darunter eine, deren Chlor durch Silbernitrat nicht direkt fällbar ist.

Chromverbindungen, welche in ihren Molekülen neben Hydratgruppen Ammoniak und Säurereste enthalten, sind schon in der Literatur bekannt. Jörgensen hat ein Chromhexaminchlorid, Christensen[2] ein Monoaquopentaminchlorid beschrieben und Werner-Klien[3] ein solches Chromchloridderivat, welches neben 4 Molekülen Ammoniak 2 Moleküle Wasser und 3 Chloratome besitzt. Das Verdienst für die Andeutungen von Bindungen aller dieser Gruppen und Elementaratome hat sich Werner erworben, indem er auf Grund der verschiedenen Ionisation von Chloratomen der drei verschiedenen Chromichloride, denen eine gemeinsame empirische Formel $CrCl_3 + 6H_2O$ zugrunde lag, zuerst eine Erklärung gab.[4] Allein oder in Gemeinschaft mit anderen Autoren schrieb Werner allen diesen Körpern folgende Formeln zu:

$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3, \quad [Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2, \quad [Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl,$$

---

[1] Anleitung zur quant. chem. Analyse von Fresenius, 6. Aufl. (1910), p. 162.

[2] Journ. für prakt. Chemie, [2], *24*, 73.

[3] Ber. d. Deutschen chem. Ges., *35*, 280.

[4] Ebenda, *34*, 1579.

womit keine, beziehungsweise leichte Ionisation durch die innerhalb und außerhalb der Klausel sich befindenden Chloratome veranschaulicht wird.

Da einzelne Metalle statt Wasser ebensogut Ammoniak binden und so Aminchloride liefern können, faßte sie Werner auf dieselbe Weise zusammengesetzt auf. Bei Chrom ist zwar kein solches mit verschieden stark gebundenen Halogenatomen Aminchlorid bekannt, dagegen existieren solche Produkte bei Kobalt, von welchen nur das Dibromtetraminkobaltbromid $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$ erwähnt sei. Schließlich vermutete Werner auch solche Metallhalogenverbindungen, bei welchen gegenseitig Ammoniak und Wasser sich vertreten können, als welche er das von Christensen zuvor erwähnte Produkt ansah, und strebte selber danach ähnliche Chromverbindungen mit zweifacher Natur, hydratischer und ammoniakalischer, zu gleicher Zeit darzustellen. Bis jetzt ist es ihm gelungen, nur das Diamintetraaquochromichlorid

$$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]Cl_3$$

durch Oxydation von entsprechendem Ammondiaminchromtetrarhodanat

$$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]NH_4$$

mittels Chlor neben Wasser zu erhalten und zu beweisen, daß alle diese leicht jonisierbare Halogenatome enthaltenden Körper bei der Behandlung mit Ammoniak dieselben gegen Hydroxyle ersetzen und so in basenähnliche Verbindungen übergeführt werden können.

Für die hier vorliegende Arbeit beansprucht das Interesse nur die aus diesem letzten Körper sich bildende Base

$$[(NH_3)_2Cr(OH_2)_4](OH)_3 + H_2O,$$

deren Eigenschaften und die Formel auf den ersten Blick mit denen des aus rubinroter Lösung zuerst gewonnenen, 2 Moleküle Ammoniak enthaltenden Produktes sich zu decken schienen. Diese Base stellt ein amorphes, in Wasser unlösliches, dem Aussehen nach dem Chromihydrat sehr ähnliches

Pulver dar. All dies trifft bei meinem Produkt ebenfalls zu, dessen Analyse auf die obige Formel, aber nur minus 1 Chromatom, stimmt. Außerdem ist der Werner-Klien'sche Körper an feuchter Luft unbegrenzte Zeit beständig, meiner dagegen verliert in feuchtem Zustande langsamer, in trockenem schneller 1 Molekül Ammoniak und geht in die Monoaminverbindungen über. Des weiteren absorbiert die Base nach der ausdrücklichen Betonung keine Luftkohlensäure, meine Verbindung dagegen zieht sie an.

Obwohl damit die Verschiedenheit bewiesen wurde, führte mich die eben entwickelte Anschauung über die Formulierung der Metallaquoaminsalze zum Schlusse, daß neue Produkte schematisch ganz gleich dargestellt und vom normalen Chromihydrat $Cr_2(OH)_6+4H_2O$ durch Ersetzen von Hydroxylgruppen gegen Ammoniakmoleküle und Chloratome abgeleitet werden können. Daher meinte ich anfangs,[1] daß den Verbindungen mit Ammoniak allein folgende Formel:

$$(NH_3)_2Cr_2(OH)_4+4H_2O$$

beziehungsweise

$$(NH_3)Cr_2(OH)_5+4H_2O$$

und der mit Chlor zu gleicher Zeit die Formel eines Triaminmonochlorchromihydrates

$$(NH_3)_3Cr_2(OH)_2.Cl+4H_2O$$

zukomme.[2]

Infolge leichter hydrolytischer Abspaltung des letzteren gelang es mir nach vielen vergeblichen Versuchen nicht, zum zweiten Male seine Ausscheidung zu bewerkstelligen und die Natur dieses auf Grund einer einzigen Analyse aufgefaßten Körpers genauer zu bestimmen, zumal der Chromioxydwert um einige Prozente geringer ausfiel. Dies veranlaßte mich, die Löslichkeit des Chromihydrates in Anwesenheit von Ammonsulfat und Ammonnitrat zu erproben.

---

[1] »Glas« der königl. serb. Akad. der Wissensch. [81], p. 187.

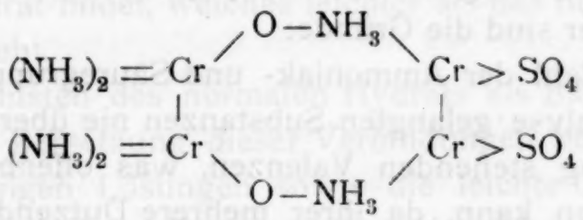
[2] Diese Formel wäre analog mit der des Monoaquomonobromtetraminkobaltdibromids $\left\{\begin{matrix}(OH_2)\\Br\end{matrix}\right\}Co(NH_3)_4\Big\}Br_2$, wo im Moleküle zu gleicher Zeit Ammoniak, Hydroxyle und Säurereste mit einem Metallatom gebunden sind.

Die leichter zugänglichen Produkte, besonders das des Sulfats, dessen Ausscheidung zu jeder Zeit gelingt, erwiesen sich nicht als Derivate eines normalen, sondern als solche eines kondensierten, von Colson[1] zuerst erkannten hypothetischen Oxyhydrates

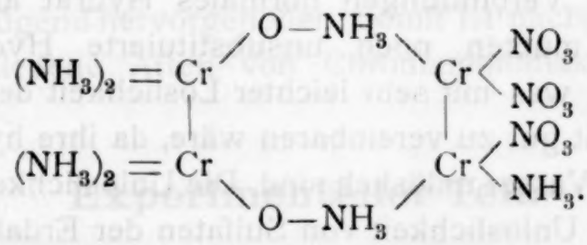
$$\begin{array}{l}(OH)_2 = Cr-O-Cr = (OH)_2\\ \qquad\quad |\qquad\quad |\\ (OH)_2 = Cr-O-Cr = (OH)_2,\end{array}$$

das er auf Grund thermischer Bestimmungen als Muttersubstanz für sein grünes Sulfat $Cr_4O(SO_4)_5$ aufstellte.

Dem aus der Ammonsulfat enthaltenden rubinroten Lösung isolierten gehört daher folgende Konstitution:



und dem aus der ebenfalls rubinroten Lösung erhaltenen Nitratprodukte, dem Tetrachromoxydheptammoniaktrinitrat $Cr_4(NH_3)_7O_2(NO_3)_3$, kommt ähnliche Strukturformel zu



Demnach soll auch dem zuerst bekannt gewordenen Chlorprodukt die Formel eines Tetrachromoxydhexammoniakdichlorids $Cr_4(NH_3)_6O_2Cl_2$ mit der entsprechenden Konstitution

$$\begin{array}{l}(NH_3)_2 = Cr-O-Cr = (NH_3)_2\\ \qquad\quad |\qquad\quad |\\ (NH_3)_2 = Cr-O-Cr\langle^{Cl}_{Cl}\end{array}$$

zufallen, dessen Reindarstellung infolge Beimengungen von hydrolytischen Produkten äußerst schwierig ist.

[1] Ann. chim. Phys., [8], p. 12 (1907).

Diese nicht uninteressanten Körper sind keine Additionsprodukte von Chromi- und Ammonsalzen, weil

erstens das Chlor aus der wässerigen Lösung des Chlorproduktes durch Silbernitrat nicht direkt fällbar ist und

zweitens weil aus allen durch bloßes Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen alles Ammoniak, inwiefern es an den dabei abgespaltenen Säuren nicht gebunden, ausgetrieben wird.

Da die Formel eines normalen Hydrates $Cr_2(OH)_6 + 4H_2O$ von der des hypothetischen $Cr_4O_2(OH)_8 + 10H_2O$, beziehungsweise seiner einfacheren Form $Cr_2O(OH)_4 + 5H_2O$ sich im Molekulargewicht nicht unterscheidet, so fragt sich, welche Gründe es waren, die mich veranlaßten, für die Chromammoniakverbindungen dieses Oxyhydrat als Grundlage aufzustellen. Hier sind die Gründe:

1. Die Zahl der Ammoniak- und Säuregruppen betrug in allen zur Analyse gelangten Substanzen nie über die Zahl der zur Verfügung stehenden Valenzen, was offenbar nicht auf Zufall beruhen kann, da ihrer mehrere Dutzende ausgeführt wurden. Bei Sulfat und Nitrat sind im ganzen 10 zu sättigende Valenzen, die mit 6 Ammoniak- und 2 Sulfat-, beziehungsweise 7 Ammoniak- und 3 Nitratgruppen verbraucht sind. Sollte diesen Verbindungen normales Hydrat als Grundlage dienen, so müßten noch unsubstituierte Hydroxyle vorhanden sein, was mit sehr leichter Löslichkeit des Nitrats und Chlorids nicht gut zu vereinbaren wäre, da ihre hydrolytischen Produkte in Wasser unlöslich sind. Die Unlöslichkeit des Sulfats kann mit der Unlöslichkeit von Sulfaten der Erdalkalien, deren Nitrate und Chloride löslich sind, verglichen werden.

2. Für das Chromammoniaknitrat wäre die Formel des normalen Hydrates als Base überhaupt nicht geeignet, da $3^1/_2$ Hydroxylgruppen gegen $3^1/_2$ Ammoniak- und $1^1/_2$ Hydroxyl- gegen $1^1/_2$ Nitratgruppen zu vertreten wären. Diese Verbindung drängt gerade zur Annahme des kondensierten Oxyhydrates als deren Grundlage.

3. Für das über Schwefelsäure getrocknete Sulfat von der Formel $Cr_2(NH_3)_3OHSO_4 + 2H_2O$, welches nach Art des Chromihydrates im Exsikkator 2 Moleküle Wasser verlieren sollte, müßten $50 \cdot 16\%$ Cr_2O_3 gefunden werden; indessen zeigten fast

alle Analysen einen Wert dafür, der nur etwas über 47% hinausging, soviel der Formel $Cr_4(NH_3)_6O_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ entspricht. Bei allen drei Hauptprodukten stimmen die analytischen Zahlen der unter einer Glocke an der Luft getrockneten Substanzen auf oben ausgeschriebene Formeln plus 10 Moleküle Wasser und bei Sulfat ist nachgewiesen, daß es beim Trocknen im Exsikkator 4 Moleküle Wasser verliert.

4. Die Löslichkeit des normalen Hydrates in Ammoniak war bis jetzt unbekannt. Es ist fast unerklärlich, wie eine so einfache Eigenschaft übersehen werden konnte. Durch die vorgeschriebene Manipulation des lichtblauen Niederschlages, wodurch dieser in einen lichtgrauen übergeführt wird, ist ein Grund von hoher Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß dabei intermediär sich Oxyhydrat bildet, welches leichter als das normale Hydrat in Lösung geht.

5. Zugunsten des normalen Hydrats als Base spricht die sehr leichte Zersetzung dieser Verbindungen beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen sowie die leichte Gegenwirkung des Wassers, welche Eigenschaften aber ebensogut mit der Formel des Oxyhydrates in Einklang gebracht werden könnten.

Durch diese Erläuterungen ist auch der Unterschied zwischen diesen und den zuvor erwähnten Werner'schen Körpern genügend hervorgehoben. Somit ist nachgewiesen, daß zwei verschiedene Arten von Chromammoniakverbindungen existieren.

Experimenteller Teil.

Wie wird die Auflösung von Chromihydrat ausgeführt?

Über die verschiedensten, zu wiederholten Malen vorgenommenen Versuche, das Chromihydrat in Lösung zu bringen, die alle mehr oder weniger erfolglos verlaufen sind, weil sie nicht gestatteten, die Auflösung zu jeder Zeit zu wiederholen, gehe ich hinweg und beschränke mich auf die Mitteilung nur zweier Versuche.

Das Chromihydrat wird in größerem Überschuß von nicht ganz verdünnter Salzsäure gelöst, kurze Zeit gekocht und, nachdem die Lösung soweit abgekühlt, daß man das Gefäß gut

in Händen halten kann, setzt man Ammoniak im Überschuß hinzu. Nach Umrühren und Absitzenlassen gießt man die violettrote Flüssigkeit ab, löst von neuem den Rest in warmer Säure auf, versetzt mit Ammoniak, rührt um, gießt wieder ab und verfährt so, bis der letzte Niederschlag in Lösung übergegangen ist. Bei der Bestimmung des in tiefroter Lösung enthaltenen Ammonchlorids erwiesen sich gewöhnlich 10 bis 15 *g* des auf 1 *g* angewandten Chromihydrates als hinreichend. Demnach versetzte ich 1 *g* des in wenig kochender, verdünnter Säure gelösten Hydrates mit etwa 12 *g* Ammonchlorid, gelöst in Wasser, was auf dasselbe hinausging, und übergoß dann mit Ammoniak im Überschuß. Die Flüssigkeit wird sofort rotbläulich, deren Färbung von dem etwa ausfallenden Ammoniakchromihydrat herrüht, welches nach Umrühren nach kurzer Zeit ebenfalls in Lösung übergeht. Dadurch wird bewiesen, daß auf die Löslichkeit Ammonchlorid von Einfluß ist.

Die zweite, viel einfachere, nur wenig Ammonchlorid fordernde und zu jeder Zeit gelingende Methode besteht in folgendem:

Etwa 0·5 bis 1 *g* des unterhalb 100° getrockneten Chromihydrates wird mit so viel verdünnter Salzsäure, beziehungsweise Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt, daß es eben beim Erwärmen in Lösung geht, und dann noch etwa 10 Minuten lang unter Zusatz von Wasser, wenn nötig, über einer Asbestplatte erhitzt. Nachdem die grüne Flüssigkeit fast kalt geworden ist, setzt man noch 2 bis 3 cm^3 Säure, füllt mit Wasser auf, bis das ganze Quantum 20 bis 25 cm^3 ausmacht, und fügt soviel Ammoniak hinzu. Um dieses Abmessen zu beseitigen, empfiehlt sich, das Auflösen und Erhitzen in einem etwa 60 cm^3 fassenden Erlenmeyer auszuführen, dann bis zur Hälfte dessen mit Wasser zu verdünnen und schließlich mit Ammoniak zu übergießen. Der fast graue Niederschlag, manchmal ohne irgendwelche merkliche Färbung der Flüssigkeit ist eine Gewähr dafür, daß er unter zeitweisem Umschütteln anfangs nach einigen Stunden (das ist verschieden) vollständig in Lösung übergehen wird. Dadurch ist der Beweis erbracht, daß das Chromihydrat nicht nur in der Ausscheidung verhindert, sondern, einmal ausgeschieden, vollkommen gelöst werden kann.

Tetrachromoxydhexaammoniakdisulfat

$Cr_4(NH_3)_6O_2(SO_4)_2 + 10H_2O$.

Sollte bei der beschriebenen Gewinnung der rubinroten Lösung ein Niederschlag, der hauptsächlich von unlöslichen Ammoniakchromhydraten herrührt, sich zu Boden setzen, so gießt man die Flüssigkeit langsam ab und bringt den Rest auf das Filter, ohne mit Wasser zu verdünnen. Beim Hinzufügen von Alkohol zur klaren Lösung entsteht innige Mischung, aus welcher nach einigen Minuten die ölartige rote Flüssigkeit sich zu Boden senkt und die oberhalb stehende, den größten Teil Ammonsulfat enthaltende ganz farblos wird. Ausschließlich dem Umstand ist es zu verdanken, daß Chromammoniaksulfat den Vorzug in Reindarstellung hat, da die nachteilige Wasserwirkung fast ausgeschlossen, was bei den Nitraten und Chloriden nicht der Fall ist.

Getrennt mittels eines Scheidentrichters, mit sehr wenig Wasser und nachher wieder mit Alkohol versetzt, wird die rote Flüssigkeit abermals zu Boden gesetzt und von Ammonsulfat befreit. Durch mehrmalige solche Manipulation erhält man zuletzt eine zähe rote Flüssigkeit, die nicht mehr in Wasser löslich ist. Von der Geschicklichkeit der Befreiung roter Flüssigkeit von allem Ammonsulfat, wobei das Wasser keine schädliche Wirkung auf das darin enthaltende Chromammoniaksulfat ausüben soll, hängt es ab, ob der zähe Rest, ausgewaschen mit Alkohol, nach kurzer Zeit zu einer lackähnlichen, vom Gefäß sehr schwer herunterzukratzenden Masse erstarren wird, die reines Tetrachromoxydhexaammoniakdisulfat ist. Aufs Filter gebracht, mit wenig Wasser noch ausgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gelangte es zur Analyse:

I. 0·362 *g*, suspendiert in einem Kolben in Wasser, ergaben beim Erwärmen ohne Alkalien 18·6 *cm*³ NH_3 und bei Zusatz dieser noch 15·6, im ganzen 34·2 *cm*³ = 0·05814 *g* oder 16·05%.

Cr_2O_3 = 0·171 *g* oder 47·23%,
$BaSO_4$ = 0·263 *g* oder 29·9% SO_4.

II. 0·235 *g* von dieser Partie ergaben 12·1 *cm*³ NH_3 ohne und beim Alkalizusatz noch 9·9 *cm*³; insgesamt 22·0 *cm*³ = 0·0374 *g* oder 15·91%.

in Händen halten kann, setzt man Ammoniak im Überschuß hinzu. Nach Umrühren und Absitzenlassen gießt man die violettrote Flüssigkeit ab, löst von neuem den Rest in warmer Säure auf, versetzt mit Ammoniak, rührt um, gießt wieder ab und verfährt so, bis der letzte Niederschlag in Lösung übergegangen ist. Bei der Bestimmung des in tiefroter Lösung enthaltenen Ammonchlorids erwiesen sich gewöhnlich 10 bis 15 *g* des auf 1 *g* angewandten Chromihydrates als hinreichend. Demnach versetzte ich 1 *g* des in wenig kochender, verdünnter Säure gelösten Hydrates mit etwa 12 *g* Ammonchlorid, gelöst in Wasser, was auf dasselbe hinausging, und übergoß dann mit Ammoniak im Überschuß. Die Flüssigkeit wird sofort rotbläulich, deren Färbung von dem etwa ausfallenden Ammoniakchromihydrat herrüht, welches nach Umrühren nach kurzer Zeit ebenfalls in Lösung übergeht. Dadurch wird bewiesen, daß auf die Löslichkeit Ammonchlorid von Einfluß ist.

Die zweite, viel einfachere, nur wenig Ammonchlorid fordernde und zu jeder Zeit gelingende Methode besteht in folgendem:

Etwa 0·5 bis 1 *g* des unterhalb 100° getrockneten Chromihydrates wird mit so viel verdünnter Salzsäure, beziehungsweise Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt, daß es eben beim Erwärmen in Lösung geht, und dann noch etwa 10 Minuten lang unter Zusatz von Wasser, wenn nötig, über einer Asbestplatte erhitzt. Nachdem die grüne Flüssigkeit fast kalt geworden ist, setzt man noch 2 bis 3 cm^3 Säure, füllt mit Wasser auf, bis das ganze Quantum 20 bis 25 cm^3 ausmacht, und fügt soviel Ammoniak hinzu. Um dieses Abmessen zu beseitigen, empfiehlt sich, das Auflösen und Erhitzen in einem etwa 60 cm^3 fassenden Erlenmeyer auszuführen, dann bis zur Hälfte dessen mit Wasser zu verdünnen und schließlich mit Ammoniak zu übergießen. Der fast graue Niederschlag, manchmal ohne irgendwelche merkliche Färbung der Flüssigkeit ist eine Gewähr dafür, daß er unter zeitweisem Umschütteln anfangs nach einigen Stunden (das ist verschieden) vollständig in Lösung übergehen wird. Dadurch ist der Beweis erbracht, daß das Chromihydrat nicht nur in der Ausscheidung verhindert, sondern, einmal ausgeschieden, vollkommen gelöst werden kann.

Tetrachromoxydhexaammoniakdisulfat

$Cr_4(NH_3)_6O_2(SO_4)_2 + 10H_2O$.

Sollte bei der beschriebenen Gewinnung der rubinroten Lösung ein Niederschlag, der hauptsächlich von unlöslichen Ammoniakchromhydraten herrührt, sich zu Boden setzen, so gießt man die Flüssigkeit langsam ab und bringt den Rest auf das Filter, ohne mit Wasser zu verdünnen. Beim Hinzufügen von Alkohol zur klaren Lösung entsteht innige Mischung, aus welcher nach einigen Minuten die ölartige rote Flüssigkeit sich zu Boden senkt und die oberhalb stehende, den größten Teil Ammonsulfat enthaltende ganz farblos wird. Ausschließlich dem Umstand ist es zu verdanken, daß Chromammoniaksulfat den Vorzug in Reindarstellung hat, da die nachteilige Wasserwirkung fast ausgeschlossen, was bei den Nitraten und Chloriden nicht der Fall ist.

Getrennt mittels eines Scheidentrichters, mit sehr wenig Wasser und nachher wieder mit Alkohol versetzt, wird die rote Flüssigkeit abermals zu Boden gesetzt und von Ammonsulfat befreit. Durch mehrmalige solche Manipulation erhält man zuletzt eine zähe rote Flüssigkeit, die nicht mehr in Wasser löslich ist. Von der Geschicklichkeit der Befreiung roter Flüssigkeit von allem Ammonsulfat, wobei das Wasser keine schädliche Wirkung auf das darin enthaltende Chromammoniaksulfat ausüben soll, hängt es ab, ob der zähe Rest, ausgewaschen mit Alkohol, nach kurzer Zeit zu einer lackähnlichen, vom Gefäß sehr schwer herunterzukratzenden Masse erstarren wird, die reines Tetrachromoxydhexaammoniakdisulfat ist. Aufs Filter gebracht, mit wenig Wasser noch ausgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gelangte es zur Analyse:

I. 0·362 *g*, suspendiert in einem Kolben in Wasser, ergaben beim Erwärmen ohne Alkalien 18·6 *cm*³ NH_3 und bei Zusatz dieser noch 15·6, im ganzen 34·2 *cm*³ = 0·05814 *g* oder 16·05%.

$Cr_2O_3 = 0·171\,g$ oder 47·23%,
$BaSO_4 = 0·263\,g$ oder 29·9% SO_4.

II. 0·235 *g* von dieser Partie ergaben 12·1 *cm*³ NH_3 ohne und beim Alkalizusatz noch 9·9 *cm*³; insgesamt 22·0 *cm*³ = 0·0374 *g* oder 15·91%.

$Cr_2O_3 = 0{\cdot}1118\,g$ oder $47{\cdot}48\,\%$,
$BaSO_4 = 0{\cdot}1686\,g$ oder $29{\cdot}52\,\%$ SO_4.

Unter einer Glocke wurde bis zum konstanten Gewicht eine andere Partie an der Luft getrocknet und dann über H_2SO_4 bis zum konstanten Gewicht stehen gelassen.

$0{\cdot}242\,g$, an der Luft getrocknet, verloren $0{\cdot}0243\,g$ im Exsikkator binnen 4 Tagen oder $9{\cdot}98\,\%$.

Die Formel $Cr_4(NH_3)_6O_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ erfordert:

		Gefunden	
		I.	II.
NH_3	$15{\cdot}83\,\%$	$16{\cdot}05\,\%$	$15{\cdot}91\,\%$
Cr_2O_3	$47{\cdot}51$	$47{\cdot}23$	$47{\cdot}48$
SO_4	$29{\cdot}81$	$29{\cdot}90$	$29{\cdot}52$

Auf obige Formel mit 10 Molekülen H_2O berechnet sich der Verlust von 4 Molekülen dieses auf $10{\cdot}05\,\%$.

Da dieses rote Produkt nur sehr wenig, die durch den Alkohol sich zu Boden senkende rote Flüssigkeit aber leicht im Wasser löslich ist, so stellt sie zweifelsohne eine doppelte Verbindung aus dem obigen und Ammonsulfat dar, welche durch Wasserwirkung zersetzt wird. Wenn auch viel schwieriger als beim Nitrat und Chlorid, so erstreckt sich doch diese hydrolytische Wirkung auch auf das Hexaammoniakdisulfat selbst, falls es mit Wasser längere Zeit in Berührung steht; die rote Farbe wird heller, Säure- und Ammoniakgehalt geringer. Ist die angegebene Behandlung mit Wasser und Alkohol nicht genug vorsichtig und in kurzer Zeit ausgefällt, so entstehen statt der roten lackartigen dessen heller gefärbte hydrolytische Produkte. Wie ersichtlich, ist es schwer, diese in reinem Zustande zu isolieren, jedoch aus den weiter unten angegebenen Analysen kann der Weg der hydrolytischen Wirkung erkannt werden. Aus drei verschiedenen, über Schwefelsäure getrockneten Partien wurden ziemlich annähernde Resultate erreicht.

I. $0{\cdot}3516\,g$ ergaben ohne Alkali $15{\cdot}2\,cm^3$ NH_3 und mit Alkalien noch $14{\cdot}9\,cm^3$, im ganzen $30{\cdot}1\,cm^3 = 0{\cdot}05117\,g$ oder $14{\cdot}62\,\%$.

$Cr_2O_3 = 0{\cdot}1569\,g$ oder $44{\cdot}37\,\%$,
$BaSO_4 = 0{\cdot}124\,g$ oder $23{\cdot}19\,\%$ SO_4.

II. 0·219 *g* ergaben insgesamt 19·6 *cm*³ NH_3 = 0·03352 *g* oder 15·18%. Cr_2O_3 = 0·1003 *g* oder 45·55%, $BrSO_4$ = 0·124 *g* oder 23·28% SO_4.[1]

III. 0·2296 *g* ergaben ohne 10·5 *cm*³ NH_3 und mit Alkalien noch 10·3 *cm*³, insgesamt 20·8 *cm*³ NH_3 = 0·03536 *g* oder 15·24%. Cr_2O_3 = 0·1066 *g* oder 45·51%, $BaSO_4$ = 0·136 *g* oder 24·33% SO_4.

Für eine Formel des obigen Sulfats, in welchem eine Sulfatgruppe zur Hälfte mit Hydroxyl vertreten und die Zahl der Wassermoleküle auf 9 gestiegen, können diese Werte annähernd gut stimmen. Die Aufgabe dieser Arbeit ist aber nicht, die Reinerhaltung auch dieser hydrolytischen Produkte zu erzielen. Es genügt nur, zu konstatieren, daß eventuell eine Spaltung auch bei der Darstellung des Sulfats vor sich gehen kann, da das Wasser dem Ammoniak ganz entgegengesetzt wirkt.

Die Reaktion zwischen dem in Schwefelsäure gelösten Chromihydrat und Ammoniak ist daher so aufzufassen, daß in das gebildete basische Chromisulfat von der Art Colsons' soviel Ammoniak hineingeht, als es noch substituierbare Hydroxyle gibt. Anwesenheit von Ammoniak und Ammonsulfat verhindert die entgegengesetzte Wasserwirkung, welche in Berührung des isolierten Produktes mit reinem Wasser sich kundgibt, aber bedeutend langsamer vor sich geht, als es beim Nitrat und Chlorid der Fall ist.

Tetrachromoxydhexaammoniakdisulfat, suspendiert in absolutem Alkohol, kann wochenlang unverändert bleiben. An der Luft stehen gelassen, zieht es Kohlensäure an und verliert dabei nur sehr langsam einen Teil seines Ammoniaks. Dasselbe geschieht beim Erhitzen.

0·259 *g*, über Schwefelsäure getrocknet und auf 95° während 40 Minuten erwärmt, ergaben einen Verlust von 0·015 *g*. In dem Gewicht 0·244 *g* fand man 19·6 *cm*³ NH_3 oder 13·2%.

Tetrachromoxydheptaammoniaktrinitrat

$$Cr_4(NH_3)_7O_2(NO_3)_3 + 10H_2O.$$

Auch hier wird bis 1 *g* des unterhalb 100° getrockneten Chromihydrates mit so viel verdünnter Salpetersäure digeriert,

[1] Die Analyse gehört einem aus einem lackähnlichen, durch Auswaschen auf dem Filter während einer halben Stunde lang erhaltenen Produkt.

wieviel es solcher bedarf, um beim Erwärmen gerade in Lösung zu gehen. Man setzt das Erwärmen unter Zusatz von Wasser noch 10 Minuten lang fort. Nach dem Erkalten fügt man einige Kubikzentimeter Salpetersäure hinzu, verdünnt mit Wasser in einem Erlenmeyer, überschichtet mit Ammoniak, wie schon angegeben, verstopft und schüttelt einige Male um. Obwohl man unter ganz denselben Bedingungen zu arbeiten glaubt, ist die Zeit der Auflösung des zuerst ausgeschiedenen grauen Niederschlages verschieden (zwischen 1 bis 5 Stunden).

Zu der tiefrot gefärbten Flüssigkeit, welche, wenn nötig, abgegossen und der Rest abfiltriert wird, setzt man so viel Alkohol hinzu, bis sie zu opalisieren begonnen hat. Schnell nachher findet, je nachdem die Auflösung gedauert hat, die Ausscheidung eines flockigen, in größeren oder kleineren Mengen gebildeten, blaßrot gefärbten Produktes statt, welches hauptsächlich Ammoniakchromihydrat darstellt. Nachdem man die noch immer starkrote Flüssigkeit von demselben an der Pumpe befreit, setzt man Alkohol so lange hinzu, bis die Ausscheidung begonnen hat, und läßt absetzen. Scharlachroter, dichter, in Wasser klar löslicher Niederschlag samtartigen Aussehens ist eine Gewähr dafür, daß man es mit reinem Heptaammoniaktrinitrat zu tun hat, dem öfters hydrolytische Produkte beigemengt zu sein pflegen, welche den Säuregehalt bei sonst wenig differierendem Chromoxyd- und Ammoniakwert herabsetzen.

Der Niederschlag wird an der Pumpe von der Mutterlauge möglichst befreit, anfangs mit wasserhaltigem, später weniger Wasser enthaltendem und schließlich mit reinem Alkohol ausgewaschen, unter einer Glocke an der Luft bis zum konstanten Gewicht getrocknet und analysiert. Salpetersäure ist als Stickstoffoxyd durch Reduktion mittels $FeCl_2$ in Anwesenheit von starker Salzsäure bestimmt worden.

I. 0·2518 *g* ergaben insgesamt 22·8 *cm*³ NH_3 = 0·0387 *g* oder 15·39%.

Cr_2O_3 = 0·1052 oder 41·77%.

NO bei $t = 15°$ und $b = 745$ *mm* 24·1 *cm*³ oder 12·3%.

Von derselben Partie, welche noch 3 Tage an der Luft gestanden hat:

II. 0·2425 *g* ergaben 22·3 cm^3 $NH_3 = 0·03791\,g$ oder 15·62%.

$Cr_2O_3 = 0·1015\,g$ oder 41·85%.

NO bei $t = 16°$ und $b = 760\,mm$ 24·4 cm^3 oder 12·43%.

Die Formel $Cr_4(NH_3)_7O_2(NO_3)_3 + 10H_2O$ erfordert:

		Gefunden	
		I.	II.
NH_3	16·35%	15·39%	15·63%
Cr_2O_3	42·09	41·77	41·85
NO	12·37	12·30	12·43

Man sieht, daß auch dieses Produkt in trockenem Zustande relativ ganz beständig ist. Anders verhält es sich in Berührung mit Wasser. Während es noch feucht ist, in wenig Wasser mit roter Farbe gelöst, wird durch Alkohol nichts ausgeschieden. Erst nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit unter Verlust ihrer roten Farbe in einen gallertartigen Brei umgewandelt, der in der Hauptmasse Ammoniakchromihydrat ist. In Anwesenheit von Ammonnitrat und Ammoniak ist die hydrolytische Wirkung herabgesetzt, aber immerhin eine merkliche, falls die eingangs angegebenen Bedingungen nicht eingehalten werden. Es soll bei der Reaktion ein Zustand geschaffen werden, wo die Mengen von Ammonnitrat, Ammoniak und Wasser sowie die Zeitdauer der Auflösung sich in einem chemischen Gleichgewicht befinden, so daß der Zusatz von Alkohol nur noch die Ausscheidung des in ihm unlöslichen Produktes zu verursachen hat.

Reines Heptaammoniaktrinitrat ist auch in trockenem Zustande, viel leichter aber in feuchtem in Wasser löslich. Bei der Hydrolyse scheinen auch hier wie beim Sulfat die Säurereste bevorzugter als Ammoniakmoleküle zu sein. Dies ergibt sich aus den mit über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten hydrolytischen Produkten ausgeführten Analysen.

I. 0·263 *g* ergaben ohne Alkalien 10·9 *cm*³ NH_3 und mit Alkalien noch 10·7 *cm*³, insgesamt 21·6 *cm*³ NH_3 = 0·03672 *g* oder 14·12%.

Cr_2O_3 = 0·128 *g* oder 49·23%.

NO bei *t* = 19° und *b* = 752 *mm* 21·9 *cm*³ oder 9·98%.

Von einer anderen Partie:

II. 0·3576 *g* ergaben ohne Alkalien 17·6 *cm*³ und mit Alkalien noch 12·4 *cm*³, im ganzen 30 *cm*³ oder 14·26%.

Cr_2O_3 = 0·199 *g* oder 50·05%.

NO bei *t* = 15° und *b* = 762 *mm* 23·6 *cm*³ oder 7·24%.

Der höher gefundene, in beiden Analysen gut übereinstimmende Wert für Chromioxyd rührt nicht nur von dem beim Trocknen stattfindenden Wasserverlust her, sondern auch von dem verminderten Molekulargewicht durch Säureverlust, an dessen Stelle Hydroxyl gekommen ist.

Sollte man auf eine Formel spähen, so könnten die Werte auch hier mit der Formel des obigen Nitrats, in welchem eine Nitratgruppe gegen Hydroxyl umgetauscht und die Zahl der Wassermoleküle auf 9 gestiegen, in Einklang gebracht werden. Die zweite Analyse verweist auf eine noch tiefer gehende Hydrolyse behufs des Säurerestes.

Das Tetrachromoxydheptaammoniaktrinitrat ist, in absolutem Alkohol aufbewahrt, beständiger. An der Luft zieht es Kohlensäure an. Mit Silbernitrat versetzt, gibt seine wässerige Lösung erst nach einigen Stunden ein gallertartiges Salz, welches in seinem Molekül Chrom, Nitrogruppe, Silber und Ammoniak enthält.

Tetrachromoxydhexaammoniakdichlorid

$$Cr_4(NH_3)_6O_2Cl_2 + 10H_2O.$$

In der ersten Arbeit über die Löslichkeit des Chromihydrates in Ammoniak, welche ausschließlich in Anwesenheit von Ammonchlorid durchgeführt wurde, betonte ich die große Schwierigkeit, das Hauptprodukt der Reaktion infolge entgegengesetzter Wirkung des Wassers in reinem Zustande zu erhalten, wobei meistens Produkte mit geringerem Chlor- und Ammoniakwerte aus der intensiv rot gefärbten Lösung durch

Alkohol ausgeschieden wurden. Es gelingt also nur selten, einen solchen chemischen Zustand zu erzielen, wobei nur ein violettroter, dicker, samtartiger, in Wasser klar löslicher Niederschlag, der reines Hexaammoniakdichlorid darstellt, ausgefällt wird. An der Pumpe von der Mutterlauge befreit, wurde er mit Alkohol verschiedener Konzentration und schließlich mit absolutem ausgewaschen und an der Luft bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

I. 0·1628 *g* ergaben 16·1 *cm*³ NH_3 = 0·0272 *g* oder 16·76%.
Cr_2O_3 = 0·0775 *g* oder 47·58%.

II. 0·1897 *g* ergaben 0·089 *g* AgCl oder 11·6% Cl.

III. Aus einer anderen, ebenfalls an der Luft getrockneten Partie ergaben 0·192 *g* 0·0976 *g* Cr_2O_3 oder 50·88%.

IV. 0·175 *g* einer anderen Partie ergaben 0·0874 *g* oder 49·44% Cr_2O_3.

Die Formel $Cr_4(NH_3)_6O_2Cl_2 + 10H_2O$ erfordert:

		Gefunden		
		I.	II.	III.
NH_3	17·10%	16·76%	—	—
Cr_2O_3	51·51	47·58	50·88%	49·94%
Cl	11·78	11·60	—	—

Durch viele Versuche, bei welchen die Schwierigkeit der Reindarstellung nicht behoben werden konnte, ergab sich auf Grund analytischer Resultate ein sicheres Ergebnis bezüglich der bei der Bildung des Chromammoniakchlorids beteiligten Bestandteile; man fand nie mehr von Ammoniak und Chlor, als dem obigen Hexaammoniakdichlorid zukommt.

In allen drei Hauptprodukten der Chromammoniakverbindungen ist somit die Zahl der Ammoniakmoleküle fast dieselbe, dagegen die der Säurereste eine verschiedene und vom Chlor- über Nitrat- zum Sulfatprodukte eine steigende. Dies soll kein Zufall, sondern vielmehr die Folge ihrer Beständigkeit sein. Ammoniakmoleküle sind fester gebunden als die Säurereste, was aus der leichteren Abspaltbarkeit der letzteren durch Hydrolyse folgt, besonders beim Chlorprodukt. Daher kam es, daß unter diesen Verbindungen auch solche isoliert wurden, welche nur einige Prozente Chlor enthielten.

Reines Dichlorid löst sich wie Nitrat sehr leicht in Wasser mit roter Farbe auf. Die hydrolytischen Verbindungen sind nicht in Wasser, dagegen in verdünnter Salzsäure ebenfalls leicht mit roter Farbe löslich. Es entsteht sehr wahrscheinlich obiges Chlorprodukt, welches in saurer Lösung beständiger ist, da die rote Farbe wochenlang fast unverändert bleibt. Derselbe Fall ist bei den hydrolytischen Produkten von Nitrat und Sulfat. Aus diesen Lösungen scheidet Alkohol nichts aus.

In Wasser gelöst und mit Silbernitrat versetzt, gibt es keine Fällung. Erst nach 15 bis 20 Stunden, wobei die rosa Farbe der Flüssigkeit in eine eisenoxydrote umschlägt, scheidet sich ein gallertartiger, dem Ferrihydrat sehr ähnlicher Niederschlag. An der Pumpe abfiltriert, ausgewaschen, an der Luft über 2 Wochen getrocknet, gelangte er zur Analyse.

0·196 *g* ergaben 0·4 *cm*³ $NH_3 = 0·0063\,g$ oder 0·35%.

$AgCl = 0·0689\,g$ oder 34·61%,
$Cr_2O_3 = 0·0698\,g$ oder 35·6%.

Die Formel $Cr_4(OH)_6O_2O_2(AgCl)_2 + 10H_2O$ erfordert:

		Gefunden
AgCl	33·90%	34·61%
Cr_2O_3	36·27	35·66

Das Ammoniak ist, wie man sieht, fast verschwunden, an dessen Stelle die Luftkohlensäure gekommen ist, da das Salz beim Übergießen mit Säuren stark aufschäumt. Es ist nicht ohne Interesse, daß das sonst leicht abspaltbare Chlor in Gegenwart von Silbernitrat diese Eigenschaft einbüßt und im Molekül fest gebunden wird. Es mangelt an solchen Beispielen nicht, wo das Chlor neben Silber im Moleküle existieren kann. Das charakteristischeste von allen ist das dargestellte Additionsprodukt von Nef[1] aus dem Silberfulminat und verdünnter Salzsäure

$$\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C=NO.Ag.$$

[1] Ann. d. Chemie, *280*, 303.

Das Silber des Knallsilbers ist bedeutend labiler gebunden als das Chlor des Chromammoniakchlorids und doch scheidet Salzsäure es nicht aus. So geschieht es auch hier, wo umgekehrt das Silbernitrat das labile Chlor nicht ausscheidet.

Diese Silberverbindung könnte man als ein Salz des basischen Chromichlorids auffassen.

Diammoniakchromihydrat

$$Cr_4(OH)_6(NH_3)_2 + 10H_2O.$$

Beim Neutralisieren der rubinroten Lösung scheidet sich nichts aus, nicht einmal die Farbe wird verändert; ebenso beim Ansäuern, ja sogar Kochen bleibt sie eine Zeitlang unverändert, bis sie schließlich in eine grüne umschlägt. Beim Stehenlassen scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung nach 24 Stunden ein violettbläulicher Niederschlag aus. Die Ausscheidung ist nicht vollständig, weshalb man die Mutterlauge so lange stehen läßt, bis sie farblos geworden ist. Die einzelnen Ausscheidungen sind nur wenig voneinander verschieden, verunreinigt durch eventuelle Säureprodukte. Da sie alle aber zur Beseitigung von Ammonsalzen und Ammoniak gut mit Wasser ausgewaschen werden müssen, führen sie alle zu einem Produkt. Wie daraus ersichtlich, ist die Anwesenheit von Ammonsulfat ausgeschlossen.

Der etwa 3 Tage unter einer Glocke getrocknete Niederschlag wurde analysiert.

I. 0·397 *g* ergaben 13·9 *cm*³ NH_3 = 0·02363 *g* oder 5·96% statt 6·05%.

II. 0·235 *g* einer anderen Partie ergaben 8·1 *cm*³ NH_3 = 0·0136 *g* oder 5·79%.

III. 0·339 *g* einer dritten Partie ergaben 13·3 *cm*³ NH_3 = 0·0227 *g* oder 6·58%.

IV. Von einer Partie, die mehrere Tage an der Luft gestanden hat, wurden 0·3194 *g* bis zum konstanten Gewicht bei 105° getrocknet; es ergab sich ein Verlust von 0·0764 *g*. Dieselbe Menge, 0·3194 *g*, ergab 0·0162 *g* NH_3, somit ist der eigentliche Wasserverlust 0·0602 *g* oder 18·8% statt 19·69%.

V. 0·298 *g* ergaben 0·156 *g* oder 52·3% Cr_2O_3 statt 54·4%.

VI. 0·321 *g* ergaben 0·1665 *g* oder 51·86%.

Den Analysen nach ist die untersuchte Substanz nicht ganz rein. Es gibt aber keine Mittel, sie zu reinigen.

Äußerlich ähnelt sie sehr dem Chromihydrat, indem sie nur mehr blaue Farbe hat. Trocken ist die Verbindung vollkommen unlöslich; im feuchten Zustand wird etwas von Wasser trüb gelöst. Beim Stehen an der Luft verliert sie etwas von ihrem Ammoniak, aber auch nach wochenlangem Stehen geht dieser Verlust kaum über die Hälfte seines Gehaltes, während welcher Zeit es sich mit Luftkohlensäure bereichert hat.

Wenn man die Ausfällung der rubinroten Lösung, wie es beim Nitrat angegeben, vornimmt, so entsteht ein blaßrosa, flockiger Niederschlag, der im trockenen Zustande immer mehr Ammoniak aufwies, als es der vorigen Verbindung entspricht und in feuchtem Zustand fast doppelt so viel Ammoniak enthält.

I. Aus einer beliebigen, frisch vom Filter in einen Kolben heruntergespülten Menge wurde Ammoniak durch Kochen ausgetrieben und in 30 cm^3 $^1/_{10}$normaler H_2SO_4 aufgefangen. Bis zur Neutralisation brauchte man 16·9 cm^3 $^1/_{10}$normaler NaOH, daraus 0·0227 g. Im Hydrat fand man 0·110 g Cr_2O_3, woraus sich das Gewicht der trockenen Substanz nach der einfachen Rechnung

$$306\,g\ Cr_2O_3 : 562\,g\ Cr_4(OH)_4(NH_3)_4O_2 + 10\,H_2O$$
$$0{\cdot}110\,g\ Cr_2O_3 : x$$

zu 0·201 g berechnen läßt. In dieser Menge ist also 0·0227 g NH_3 enthalten oder 11·03% statt 12·1%, wie viel die eben aufgeschriebene Formel verlangt.

II. Von einer anderen Partie fand man in beliebiger Menge 16·7 cm^3 $NH_3 = 0{\cdot}0283\,g$ und 0·142 g Cr_2O_3, daraus nach obiger Rechnung das Gewicht der trockenen Substanz 0·258 g. In dieser Menge sind also 0·0283 g NH_3 enthalten oder 10·99%.

Auch diese Chromammoniakhydrate ziehen die Luftkohlensäure an.

Hydrate mit höherem Ammoniakgehalt wurden nicht erhalten, obwohl man, um Wasserwirkung zu beseitigen, alkoholische Verbindungen und trockenes Ammoniak benutzte.

Nach Schluß dieser Arbeit fand ich, daß zuerst Löwel ammoniakalische amaranthrote Chromlösungen (Pharm. C. B. für 1845, J. p. 577 und 861), später Lefort (J. B. für 1850, p. 310) und Fremy (Compte r. 47, p. 884) erhalten haben. Cleve war der erste (C. B. für 1862, J. p. 651), der einige von meinen total verschiedene Chromammoniakverbindungen beschrieben hat.

Über Halogensubstitutionsprodukte der Azofarbstoffe

von

S. Weber.

Aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1912.)

Der Einfluß, den ein Substituent auf die Nuance und die färberischen Eigenschaften eines Farbstoffes ausübt, ist besonders in der Gruppe der Azofarbstoffe [1] schon eingehend studiert worden. Bei diesen Untersuchungen waren jedoch zunächst immer praktische Momente maßgebend, so daß systematische wissenschaftliche Studien nur spärlich in der Literatur zu finden sind.

So erscheinen nur drei halogensubstituierte Azofarbstoffe angeführt, welche einer eingehenderen Bearbeitung unterworfen wurden, nämlich: 1.) 3-Chlor-4-Nitranilin + Chromotropsäure. [2] 2.) 2,5-Dichloranilin + Diäthyltoluidin. [3] 3.) Ortho-Chlorparanitranilin + $\alpha_1 . \alpha_4$. Dioxynaphtalin $\beta_2 . \beta_3$.-disulfosäure. [4] Über Brom- und Jod-Azofarbstoffe ist nichts publiziert worden.

Ich habe es nun unternommen, systematisch vorgehend, die Halogensubstitutionsprodukte bestimmter Azo-Kombinationen herzustellen und den Einfluß der Art, Stellung und Zahl

---

[1] Bülow, Technologie der Azofarbstoffe.

[2] D. R. P. 146654.

[3] D. R. P. 114810 (112281).

[4] D. R. P. 193211.

der eingetretenen Halogenatome auf die Nuance und die sonstigen Eigenschaften der Farbstoffe festzustellen.

Als Ausgangsprodukte für die Farbstoffe habe ich halogensubstituierte Aniline verwendet, und zwar: 1. Ortho-, Meta-, Para-Chloranilin. 2. Ortho-, Meta-, Para-Bromanilin und 3. Ortho-, Meta-, Para-Jodanilin. Die Chlorverbindungen habe ich aus den entsprechenden Chlornitrobenzolen durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und der darauf folgenden Destillation mit Alkali dargestellt.[1] [2] Die Brom- und Jodaniline wurden auch auf ähnliche Weise erhalten.[3] [4] Diese halogensubstituierten Aniline wurden diazotiert und mit verschiedenen Komponenten gekuppelt, um alle Erscheinungen studieren zu können. Es sollen nun alle diese Farbstoffe der besseren Übersicht halber in einzelne Gruppen eingeteilt werden:

Als erste Gruppe habe ich diazotiertes Halogenanilin mit der β-Naphtol-8-Sulfosäure gekuppelt (Gruppe A).

Dann habe ich halogensubstituiertes Anilin mit der α-Naphtol-2-8-disulfosäure zu Farbstoffen gepaart (Gruppe B).

Weiters wurden diese Halogenaniline mit der α_1-Amido-β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure gekuppelt (Gruppe C).

Um den Einfluß der Anzahl der Halogenatome einem Studium zu unterwerfen, habe ich disubstituierte Aniline mit den früher erwähnten Komponenten gekuppelt (Gruppe D).

Ich habe auch Versuche angestellt trisubstituierte Azofarbstoffe zu gewinnen, diese Arbeit ist aber an der schlechten Ausbeute der Diazokörper und an dem trägen Verlauf der Kupplungsreaktion gescheitert. Alle Kupplungen zu Farbstoffen wurden in alkalischer Lösung vorgenommen. Um aber auch den Einfluß der Reaktion des Lösungsmittels studieren zu können, habe ich auch versuchsweise in essigsaurer Lösung gekuppelt, wobei ich auch schöne Farbstoffe erhalten konnte, die jedoch von den im alkalischen Bade erhaltenen verschieden waren (Gruppe E).

---

[1] Beilstein II.

[2] Annalen 176 (Beilstein und Kurbatov).

[3] Ber. der chem. Ges. VII, VIII (Fittig und Mayer).

[4] Z. 1866 Griess.

Gruppe A.

Orthochloranilin.

Ich habe molekulare Mengen von Ortho-Chloranilin in Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung diazotiert. Die Reaktion geht sehr rasch vor sich. Das diazotierte Orthochloranilin wurde mit einer Lösung von β-Naphtol-8 Sulfosäure in Na_2CO_3 gekuppelt. Die Kuppelung erfolgt momentan nach dem Vereinigen der beiden Komponenten und der Farbstoff scheidet sich als gelber Niederschlag in sehr guter, nahezu theoretischer Ausbeute ab.

Der Farbstoff

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\ (ortho)\\ N=NC_{10}H_5\end{cases}\begin{cases}OH\ (\beta)\\ SO_3Na\end{cases}$$

ist ein orangegelbes feines Pulver, welches in Wasser leicht, in Alkohol und Äther nur teilweise löslich ist.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0·1310 *g* Farbstoff gaben 0·2382 *g* CO_2 und 0·0321 *g* H_2O.
0·1460 *g* Farbstoff gaben 9·2 *cm³* N bei 15° C. und 750 *mm B.*

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2ClSO_4Na$
C	49·59	49·94
H	2·72	2·60
N	7·24	7·28

0·3169 *g* Farbstoff gaben 0·1205 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	9·32	9·21

Metachloranilin.

Das Metachloranilin habe ich auf dieselbe Weise diazotiert und mit der β-Naphtol-8-Sulfosäure gekuppelt. Der Verlauf und die Dauer der Kupplungsreaktion, ferner die Ausbeute ist wie

beim vorigen Farbstoff. Die Farbe des Meta-Farbstoffes ist heller als die des Ortho-Farbstoffes; die Löslichkeit ist dieselbe.

0·3006 *g* Meta-Farbstoff gaben 0·1106 *g* AgCl.

0·1390 *g* Meta-Farbstoff gaben 8·6 *cm*³ N bei 15° C. und 740 *mm* B.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	9·09	9·21
N.....	7·11	7·28

Parachloranilin.

Das Parachloranilin wurde genau so wie die vorigen Aniline behandelt. Der gewonnene Farbstoff ist dunkler als der Ortho- und Meta-Farbstoff, sonst besitzt er dieselben Eigenschaften.

0·4389 *g* Para-Farbstoff gaben 0·1621 *g* AgCl entsprechend 9·14% Cl.

Orthobromanilin.

Das Orthobromanilin läßt sich genau so rasch und gut diazotieren, wie die Chloraniline und der Diazokörper kuppelt rasch aber doch etwas träger wie die Diazochlorbenzole und liefert einen Farbstoff von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4\begin{cases}\text{Br (ortho)}\\ N=N-C_{10}H_5\begin{cases}\text{OH }(\beta)\\ SO_3Na.\end{cases}\end{cases}$$

Die Ausbeute ist sehr gut. Die Nuance des Farbstoffes ist orangegelb, jedoch dunkler wie die der Chlorfarbstoffe. Die Löslichkeit ist nahezu dieselbe.

0·1551 *g* Orthobrom Farbstoff gaben 0·2541 *g* CO_2 und 0·0362 *g* H_2O.

0·1321 *g* Orthobrom Farbstoff gaben 7·6 *cm*³ N bei 15° C. und 750 *mm B.*

0·4261 *g* Orthobrom Farbstoff gaben 0·1845 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2BrSO_4Na$
C.....	44·68	44·76
H.....	2·66	2·33
N.....	6·61	6·52
Br.....	18·42	18·58

Meta- und Parabromanilin.

Die Meta- und Parabromfarbstoffe sind genau wie die vorigen dargestellt worden. Die Kuppelungsreaktion verläuft träger. Die Nuance des Metafarbstoffes ist ein wenig lichter, die des Parafarbstoffes dunkler wie die des Orthofarbstoffes. Beide sind in Wasser löslich, in Alkohol und Äther dagegen schwieriger löslich wie die Chlorfarbstoffe.

0·1226 *g* Metafarbstoff gaben 7·1 *ccm* N bei 14° C. und 746 *mm B* entsprechend 6·66% N.

0·4001 *g* Metafarbstoff gaben 0·1720 *g* AgBr entsprechend 18·29% Br.

0·3216 *g* Parafarbstoff gaben 0·1414 *g* AgBr entsprechend 18·71 % Br.

Jodfarbstoffe.

Die Jodfarbstoffe sind wieder wie die vorigen dargestellt worden; die Jodaniline diazotieren und kuppeln jedoch langsamer, liefern dunklere Farbstoffe, die sich auch in sehr guter Ausbeute abscheiden. Gegenüber den Chlor- und Bromfarbstoffen zeigen die Jodfarbstoffe eine Vertiefung der Farbe; untereinander besteht hier auch dieselbe Gesetzmäßigkeit, daß der Parafarbstoff dunkler, der Metafarbstoff heller ist wie der Orthofarbstoff.

Die Jodfarbstoffe

$$C_6H_4\begin{cases} J\ (o, m, p) \\ N=N-C_{10}H_5\begin{cases} OH\ (\beta) \\ SO_3Na \end{cases} \end{cases}$$

bilden rote Pulver, welche in Wasser leicht, in Alkohol und Äther weniger löslich sind wie die Chlor- und Bromfarbstoffe.

0·1658 *g* Orthojodfarbstoff gaben 0·2451 CO_2 und 0·0352 *g* H_2O.

0·1231 *g* Orthojodfarbstoff gaben 6·2 cm^3 N bei 14° C. und 746 *mm B*.

0·3521 *g* Orthojodfarbstoff gaben 0·1721 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2JSO_4Na$
C	40·31	40·34
H	2·36	2·10
N	5·79	5·88
J	26·408	26·65.

0·3280 *g* Metajodfarbstoff ergaben 0·1611 *g* AgJ entsprechend 26·41% J;

0·1336 *g* Parajodfarbstoff gaben 6·8 *cm*³ N bei 14° C. und 746 *B*, entsprechend 5·85% N.

Ich habe weiters nicht substituiertes Anilin mit der β-Naphtol-8 Sulfosäure gekuppelt, um nicht nur den Einfluß der Stellung der Halogene, sondern auch ihre Einwirkung überhaupt studieren zu können. Der erhaltene Farbstoff besitzt die Formel:

$$C_6H_5N = N - C_{10}H_5 \begin{cases} OH\ (\beta) \\ SO_3Na. \end{cases}$$

0·1366 *g* Farbstoff gaben 0·2735 *g* CO_2 und 0·0401 *g* H_2O.

0·1085 *g* Farbstoff gaben 7·5 *cm*³ N bei 15° C. und 750 *mm B*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$
C.....	54·60	54·85
H.....	3·26	3·14
N.....	7·94	8·00

Gruppe B.

Das Ortho-, Meta- und Para-Chloranilin habe ich analog in salzsaurer Lösung diazotiert und mit einer Natriumcarbonatlösung von α-Naphtol-2-8-disulfosäure gekuppelt. Die Kuppelungsdauer ist dieselbe wie in der Gruppe A. Die Gesetzmäßigkeit des Einflusses der Stellung der Halogene ist dieselbe wie bei den vorigen Farbstoffen. Gegenüber der Gruppe A erfolgt hier eine Verschiebung der Farbe gegen Rot. Die Ausbeute ist wieder sehr gut. Die Löslichkeit ist ein wenig geringer, jedoch noch immer eine gute.

Die Ortho-, Meta-, Para-, Brom- und Jodfarbstoffe verhalten sich genau wie die obigen, nur diazotieren und kuppeln sie träger. Die Bromfarbstoffe sind dunkler wie die Chlorfarbstoffe und die Jodfarbstoffe wieder dunkler wie die Bromfarbstoffe. Der Orthochlorfarbstoff besitzt folgende Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} Cl\ (ortho) \\ N = N - C_{10}H_4 \begin{cases} OH\ (\alpha) \\ SO_3Na\ (2) \\ SO_3Na\ (8) \end{cases} \end{cases}$$

0·1062 *g* Orthochlorfarbstoff gaben 0·1546 *g* CO_2 und 0·0202 *g* H_2O.

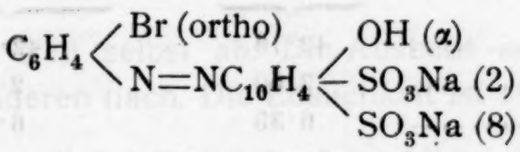
0·1153 *g* Orthochlorfarbstoff gaben 5·8 *cm³* N bei 16° C. und 758 *mm B.*

0·5672 *g* Orthochlorfarbstoff gaben 0·1621 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9N_2ClS_2O_7Na_2$
C	39·70	39·47
H	2·08	1·85
Cl.....	7·19	7·28
N	5·74	5·75

Der Orthobromfarbstoff:



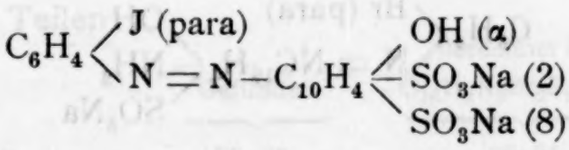
0·1156 *g* dieses Farbstoffes gaben 5·2 *cm³* N bei 15° C. und 754 *mm B.*

0·4761 *g* desselben gaben 0·1701 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9N_2BrS_2O_7Na_2$
N	5·19	5·26
Br.....	15·20	15·02

Der Parajodfarbstoff:



0·1521 *g* dieses Farbstoffes lieferten 5·6 *cm³* N bei 15° C und 754 *mm B.*

0·4016 *g* desselben gaben 0·1621 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9N_2JS_2O_7Na_2$
N.....	4·25	4·31
J	21·78	21·90

Nicht substituiertes Anilin mit der α-Naphtol-2, 8-disulfosäure gekuppelt, lieferte einen Vergleichsfarbstoff, dessen Analyse folgende Resultate ergab:

$$C_6H_5N = NC_{10}H_4 \begin{cases} OH\ (\alpha) \\ SO_3Na\ (2) \\ SO_3Na\ (8) \end{cases}$$

0·1356 *g* Farbstoff gaben 0·2106 *g* CO_2 und 0·0306 *g* H_2O.

0·1054 *g* Farbstoff gaben 5·8 *cm³* N bei 16° C und 758 *mm B.*

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2S_2O_7Na_2$
C.....	42·16	42·47
H.....	2·50	2·21
N.....	6·35	6·19

Gruppe C.

Ich habe weiter Anilin, das Meta- und Para-Bromanilin mit der α_1 Amido-β_1 Naphtol-$\beta_3$sulfosäure gekuppelt. Die Kuppelung erfolgt träger und der Farbstoff, der sich abscheidet, ist dunkelrot-blaustichig. Die Löslichkeit ist geringer wie bei vorigen Farbstoffen.

Die Analyse des Para-Bromfarbstoffes ergab folgende Resultate:

$$C_6H_4 \begin{cases} Br\ (para) \\ N = NC_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ NH_2 \\ SO_3Na \end{cases} \end{cases}$$

0·1240 *g* dieses Farbstoffes lieferten 10·2 *cm³* N bei 12° C. und 744 *mm B.*

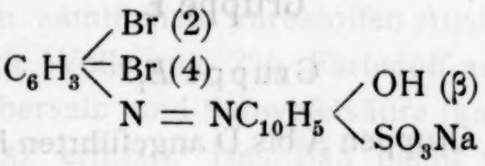
0·4561 *g* desselben ergaben 0·1892 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3BrSO_4Na$
N	9·50	9·44
Br.....	17·66	17·96

Gruppe D.

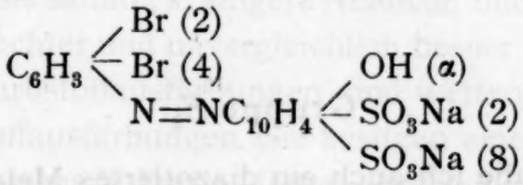
Um nun den Einfluß mehrerer Halogenatome auf den Farbstoffcharakter studieren zu können, habe ich das 1-2-4 Dibromanilin analog in salzsaurer Lösung diazotiert und mit den drei früher angeführten Komponenten gekuppelt. Dieses disubstituierte Anilin diazotiert viel langsamer und beim Kuppeln entsteht der Farbstoff erst nach einigen Minuten. Der Farbstoff (D_1), der die Zusammensetzung:



hat, scheidet sich selbst ab. Die Ausbeut ist eine gute, steht jedoch den anderen nach. Die Löslichkeit ist eine geringere.

0·1254 *g* des obigen Farbstoffes lieferten 6·1 *cm*³ N bei 15° C. und 754 *mm B* entsprechend 5·62% N (berechnet: 5·71%).

Der Farbstoff D_2 besitzt die Formel:



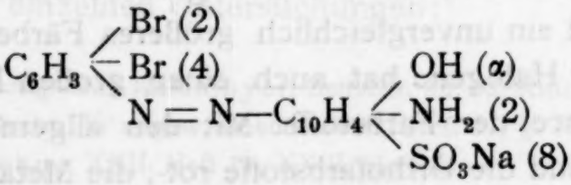
0·3065 *g* dieses Farbstoffes gaben 0·1896 *g* AgBr.

0·1256 *g* dieses Farbstoffes ergaben 5·1 *cm*³ N bei 15° C. und 754 *mm B.*

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8N_2Br_2S_2O_7Na_2$
Br.....	26·32	26·21
N	4·69	4·59

Der Farbstoff D_3 besitzt die Formel:



0·2679 *g* des Farbstoffes D_3 lieferten 0·1901 *g* AgBr.

0·1206 *g* des Farbstoffes D_3 lieferten 5·8 cm^3 N bei 16° C. und 758 *mm* B.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_3Br_2SO_4Na$
Br.....	30·19	30·57
N	5·55	5·35

Gruppe E.

Gruppe E_1.

Alle in den Gruppen A bis D angeführten Farbstoffe wurden in alkalischer Lösung gekuppelt. Um nun auch den Einfluß der Reaktion des Lösungsmittels auf den Farbstoffcharakter studieren zu können, habe ich das Ortho-Chloranilin diazotiert und mit einer Lösung von β-Naphtol-8 sulfosäure in Natriumacetat gekuppelt; es kuppelt gut, aber langsamer wie in salzsaurer Lösung. Der Farbstoff ist gelb, er scheidet sich auch selbst ab. Er besitzt dieselbe Löslichkeit wie die vorigen Farbstoffe.

Gruppe E_2.

Weiters habe ich auch ein diazotiertes Metachloranilin mit der α-Naphtol-2-8-disulfosäure in essigsaurer Lösung gekuppelt. Es wurde ein orangeroter Farbstoff in weniger guter Ausbeute erhalten.

Alle Erscheinungen, die durch den Eintritt der Halogene hervorgerufen werden, sind im folgenden zusammengestellt.

Die Halogene, insbesondere das Brom und Jod, üben einen großen, ja sogar einen sehr weitgehenden Einfluß aus.

Mit dem steigenden Atomgewicht der Halogene vertiefen sich die Nuancen. Die Farbstoffe egalisieren besser wie die nicht substituierten, sie besitzen größere Licht- und Waschechtheit und ein unvergleichlich größeres Färbevermögen. Die Stellung der Halogene hat auch einen großen Einfluß auf die Farbe (Nuance) der Farbstoffe. Mit den allgemeinen Gesetzen stimmend sind die Orthofarbstoffe rot-, die Metafarbstoffe gelb-

stichig, die Parafarbstoffe die blaustichigsten. Die Ortho- und Parafarbstoffe sind wertvoller gegenüber den Metafarbstoffen, indem sie licht- und waschechter sind, besser egalisieren und eine viel größere Färbekraft besitzen. Die Brom- und Jodfarbstoffe sind wieder im Vergleich mit den Chlorfarbstoffen wertvoller, da sie ein unvergleichlich größeres Egalisierungsvermögen und größere Färbekraft besitzen.

Ausfärbungen.

Ich habe von sämtlichen Farbstoffen Ausfärbungen ausgeführt. Es wurde Wolle mit 2% Farbstoff ausgefärbt unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure (kalt eingegangen und bis 90 bis 100° erhitzt). Das Bad bleibt nach dem Ausfärben etwas gefärbt. Die Ortho und Parafarbstoffe färben rascher wie die Metafarbstoffe an und liefern satte, sehr gut egalisierte Färbungen, während die Metafarbstoffe meistens matte, gelbstichige Nuancen liefern, die auch selten gut egalisiert sind. Die Paraausfärbungen sind dunkler wie die Orthoausfärbungen. Im Vergleich mit den Ausfärbungen mit nicht substituierten Farbstoffen besitzen sie sattere, kräftigere Nuancen und sind dunkler, licht und waschechter und unvergleichlich besser egalisiert. Die Brom- und Jodfarbstoffausfärbungen sind wertvoller gegenüber den Chlorfarbstoffausfärbungen. Sie besitzen eine tiefere, gegen Rot sich verschiebende Farbe, färben langsamer als jene an, liefern jedoch sehr gut egalisierte Ausfärbungen.

Die dihalogensubstituierten Farbstoffe liefern analog dunklere, sattere Ausfärbungen von großer Egalität.

Untersuchung der Ausfärbungen.[1]

Mit dem Kallab'schen Apparate habe ich sämtliche Ausfärbungen untersucht.

Die Untersuchung ergab vor allem, daß die Gruppen *A* und *B* sekundäre, die Gruppe *C* tertiäre Farben sind. Nachstehend sind die einzelnen Untersuchungen:

---

[1] Farbenmischungslehre Karl Mayer, Zeitschr. für Farbenindustrie 1908, Heft 10, p. 165; Zeitschr. für angew. Chemie 1908, Heft 31, p. 1617 bis 1619; Färberzeitung Dr. Lehne, XXII, Heft 11, XXIII, Heft 2.

Gruppe *A* (Sekundäre Farben).

Anilin I. 2R 9G	
Orthochloranilin . . 3R 9G	Orthobromanilin . . 4R 9G
Metachloranilin . . 2R 10G	Metabromanilin . . 2R 9G
Parachloranilin . . 3R 8G	Parabromanilin . . 4R 7G
	Orthojodanilin . . 4R 8G
	Metajodanilin . . . 3R 10G
	Parajodanilin . . . 5R 9G

Gruppe *B* (Sekundäre Farben).

Anilin II 5R 5G	
Orthochloranilin . . 5R 7G	Orthobromanilin . 6R 10G
Metachloranilin . . 4R 6G	Metabromanilin . . 5R 10G
Parachloranilin . . 6R 5G	Parabromanilin . . 8R 8G
	Orthojodanilin . . 7R 9G
	Metajodanilin . . 6R 10G
	Parajodanilin . . . 9R 7G

Gruppe *C* (Tertiäre Farben).

Anilin III. 8R, 8G, 3B; Metabromanilin 6R, 6G, 2B; Parabromanilin 10R, 7G, 4B.

Gruppe *D*.

D_1—5R, 7G; D_2—9R, 4G; D_3—10R, 4G, 5B.

Es sei mir noch an dieser Stelle gestattet, dem Herrn Prof. Dr. Wilhelm Suida für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Teil gewordene Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Vergleichende Untersuchung von Methoden zur quantitativen Farbstoffbestimmung

von

H. Salvaterra.

Aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1912.)

Zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen sind allgemein drei Methoden bekannt, und zwar die kolorimetrische, die Methode von Knecht[1] und die von Pelet[2] angegebene, welche eigentlich auch von Knecht[3] und Rawson[4] zuerst angewandt und nur von Pelet[5] im Verein mit Garuti[5] ausgebaut wurde.

Eine vierte Methode wurde von Pelet und Garuti[6] zur Bestimmung basischer Farbstoffe vorgeschlagen, welche auf der Addition von Jod und dessen Bestimmung beruht; sie erwies sich nach späteren Angaben von Pelet, Gilliéron[7] und Siegrist[8] als praktisch undurchführbar.

---

[1] E. Knecht. Journ. Soc. of Dyers and Colourists, p. 169 (1903), p. 111 und 292 (1905).

[2] L. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden, Th. Steinkopf (1910).

[3] E. Knecht, Chem. Zeitg., *12*, p. 857 (1888).

[4] C. Rawson, Journ. Soc. of Dyers and Colourists, p. 82 (1888).

[5] L. Pelet und V. Garuti, Bull. soc. vaud. Sc. nat., p. 1 (1907).

[6] L. Pelet und V. Garuti, Bull. soc. vaud. Sc. nat., p. 30 (1907).

[7] L. Pelet und E. Gilliéron, Bull. soc. vaud. Sc. nat., p. 229 (1907).

[8] L. Pelet und H. Siegrist, Bull. soc. chim. Paris, p. 626 (1909).

Die Knecht'sche Methode beruht auf der reduzierenden Wirkung des Titantrichlorids, welches in salzsaurer Lösung zur Anwendung gelangt. Der zu titrierende Farbstoff wirkt als sein eigener Indikator, indem er bei der Reduktion, die in der Siedehitze im Kohlensäurestrom vor sich geht, in ungefärbte oder doch anders gefärbte Verbindungen übergeht. Ein eventueller Überschuß des Titantrichlorids kann leicht mit einer Eisenalaunlösung zurücktitriert werden.

Im Jahre 1888 veröffentlichten Knecht[1] und Rawson[2] ein Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Nachtblau mit Pikrinsäure und Naphtolgelb *S.* Pelet und Garuti[3] verallgemeinerten das Verfahren, indem sie die bekannte Tatsache ausnützten, daß viele basische Farbstoffe mit sauren in Wasser unlösliche Niederschläge geben. Der Endpunkt wird durch Tüpfeln ermittelt, indem sich an der touchierten Stelle der Niederschlag absetzt, umgeben von zwei Ringen; der innere entspricht dem basischen, der äußere dem sauren Farbstoff. Am Verschwinden eines oder auch beider Ringe läßt sich der Punkt gegenseitiger vollständiger Fällung ermitteln.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden zu dem Zwecke angestellt, um die genannten Methoden untereinander zu vergleichen, mit besonderer Berücksichtigung der Färbungen auf Seide; gleichzeitig wurde versucht festzustellen, ob die verwendeten Farbstoffe in molekularen Verhältnissen auffärben, und zwar auf Seide.

Die Untersuchungen nach Knecht[4] wurden nach dessen Angaben ohne wesentliche Änderungen vorgenommen; wo anders verfahren wurde, ist dies an den speziellen Stellen vermerkt.

Das Verfahren von Pelet[5] wurde auch nach seinen Angaben durchgeführt.

---

[1] E. Knecht, Chem. Zeitg., *12*, p. 857 (1888).

[2] C. Rawson, Journ. Soc. Dyers and Colourists, p. 82 (1888).

[3] L. Pelet und V. Garuti, Bull. Soc. vaud. Sc. nat., p. 1 (1907).

[4] E. Knecht, Journ. Soc. of Dyers and Colourists, p. 169 (1903), 111 und 292 (1905).

[5] L. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses. Dresden 1910, p. 49 u. ff.

Zur Verwendung gelangten die weiter unten angeführten, vollständig gereinigten Farbstoffe, welche so ausgewählt wurden, daß die in der Seidenfärberei zur hauptsächlichen Verwendung kommenden Farbstoffklassen vertreten waren.

Es sind dies folgende:

Malachitgrün, $2C_{23}H_{24}N_2+3(COOH)_2+2H_2O$,
Krystallviolett, $C_{25}H_{30}N_3Cl$,
p-Fuchsin, $C_{19}H_{18}N_3Cl+4H_2O$.

Diese drei wurden aus den Handelsprodukten der Hoechster Farbwerke durch wiederholtes Extrahieren mit absolutem Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt; die Wasserbestimmung wurde im Vakuum ausgeführt; zum Beweis der Reinheit wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Die nun folgend angegebenen Nitro- und Azofarbstoffe wurden mir durch die Güte der Badischen Anilin- und Sodafabrik in vollständig gereinigtem Zustand zur Verfügung gestellt und bin ich dadurch obgenannter Fabrik zu großem Danke verpflichtet. Auch hier wurde die Wasserbestimmung stets im Vakuumtrockenschrank ausgeführt mit Ausnahme des Martiusgelbs, dessen Wassergehalt wegen seiner Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsikkator bestimmt wurde. Zur Kontrolle der Reinheit wurden bei allen weiter unten angeführten Farbstoffen Stickstoffbestimmungen nach Dumas ausgeführt und erwiesen sich auch alle als rein.

Naphtolgelb *S*, $C_{10}H_4(\overset{1}{O}Na:\overset{2}{N}O_2:\overset{4}{N}O_2:\overset{7}{S}O_3Na)$,

Martiusgelb, $(C_{10}H_5:\overset{1}{O}ca:\overset{2}{N}O_2:\overset{4}{N}O_2)_2$,

Krystallponceau 6*B*, $C_{10}H_4(\overset{2}{O}H:\overset{6}{N}aSO_3:\overset{8}{N}aSO_3)\overset{1}{N}=$
$=N-C_{10}H_9$,

Echtponceau *B*, $C_{10}H_6(\overset{2}{O}H)\overset{1}{N}=\overset{1}{N}C_6H_3(\overset{2}{S}O_3Na)\overset{4}{N}=$
$=\overset{1}{N}C_6H_4(\overset{4}{S}O_3Na)$,

Baumwollscharlach extra, $C_{10}H_6(\overset{2}{O}H:\overset{6}{S}O_3Na:\overset{8}{S}O_3Na)\overset{1}{N}=$
$=\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{N}=\overset{1}{N}C_6H_5$,

Echtscharlach *PX*. $C_{10}H_5(\overset{2}{O}H : \overset{8}{S}O_3Na)\overset{1}{N} = \overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{N} = \overset{1}{N}C_6H_5$,

Orange *G*, $C_{10}H_4(\overset{2}{O}H : \overset{6}{S}O_3Na : \overset{8}{S}O_3Na)\overset{1}{N} = NC_6H_5$,

Orange *GRX*, $C_{10}H_5(\overset{2}{O}H : \overset{6}{S}O_3Na)\overset{1}{N} = NC_6H_5$.

Alle im nachfolgenden angegebenen Analysenresultate sind auf Gramme wasserfreien Farbstoffes berechnet, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt.

I. Malachitgrün $= 2C_{23}H_{24}N_2 + 3(COOH)_2 + 2H_2O$.

Molekulargewicht 962.

N berechnet (+Krystallwasser) 6·04%.

N gefunden (+Krystallwasser) 5·61%.

Nach Kjeldahl wurden für 1·6170 *g* Malachitgrün verbraucht 6·86 *cm³* H_2SO_4 (1 *cm³* = 0·01606 *g* NH_3) und daraus N = 5·61% berechnet.

Titration nach Knecht.

Verwendet wurde eine Malachitgrünlösung von 1 *g* wasserfreiem Malachitgrün in 1000 *cm³* Wasser.

Titer der Titantrichloridlösung: 1 *cm³* = 0·004379$_5$ *g* Eisen.

1 Mol. Malachitgrün entspricht 2 Mol. Eisen.

100 *cm³* obiger Lösung wurden mit 20 *cm³* 20prozentiger Seignettesalzlösung versetzt und kochend im Kohlensäurestrom bis zur bleibenden Entfärbung titriert, wozu 5·55 *cm³* Titanlösung nötig waren.

Berechnet 0·1 *g* Malachitgrün
Gefunden 0·104$_4$ *g* Malachitgrün
} = 104·4%.

Ein niedrigeres Resultat war trotz vielfacher wiederholter Versuche nicht erreichbar, auch bei direkter Einwage ergaben sich keine besseren Zahlen.

Titration nach Pelet.

Zur Titration wurde Formylviolett *S* 4 *B* von Casella verwendet; 1 *cm³* Formylviolettlösung entsprach 0·001766 *g* Malachitgrün.

1. 10 cm^3 Malachitgrünlösung 1 : 1000 verbrauchen 5·7 cm^3 Formylviolettlösung.

2. 10 cm^3 Malachitgrünlösung 1 : 1000 verbrauchen 5·68 cm^3 Formylviolettlösung.

Berechnet 0·01 g Farbstoff.

Für 1 gefunden 0·01006 g = 100·6%.

Für 2 gefunden 0·01003 g = 100·3%.

II. Krystallviolett = $C_{25}H_{30}N_3Cl$.

Wasserfreie Krystalle. Molekulargewicht 535·5.

Nach Kjeldahl ergaben 0·3930 g einen Verbrauch von 7·308 cm^3 H_2SO_4 (1 cm^3 = 0·02000 g H_2SO_4).

Daraus gefunden 0·0476 g N = 10·62% N.

N berechnet 10·33% N.

Titration nach Knecht.

Farbstofflösung 1 : 1000.

Titer der Titanlösung: 1 cm^3 = 0·004389$_5$ g Fe.

1. 50 cm^3 Farblösung +20 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 3·15 cm^3 Titantrichlorid.

2. 100 cm^3 Farblösung +20 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 6·30 cm^3 Titantrichlorid.

Berechnet für 1 .....0·05 g }
Gefunden für 1 .....0·0501$_5$ g } = 100·3%.

Berechnet für 2 .....0·1 g }
Gefunden für 2 .....0·1003 g } = 100·3%.

Titration nach Pelet.

Titriert wurde mit einer Pikrinsäurelösung (1 cm^3 = = 0·000791 g Pikrinsäure); der Endpunkt ist sehr deutlich, indem der dunkle Niederschlag sich an der Touche vom Filterpapier sehr gut abhebt und das Verschwinden der Violettfärbung sehr präzis erfolgt. Es muß jedoch so lange weiter titriert werden, bis jedweder violette Auslauf aus der Touche aufhört, auch selbst wenn schon Gelbfärbung des äußeren Ringes eintritt.

1 Mol. Krystallviolett entspricht 1 Mol. Pikrinsäure. 20 cm^3 Krystallviolettlösung verbrauchten 14·2 cm^3 obiger Pikrinsäurelösung.

Berechnet 0·02 g
Gefunden 0·02002 g } = 100·1%.

III. *p*-Fuchsin = $C_{19}H_{18}N_3Cl + 4H_2O$.

Molekulargewicht 323·5 (ohne Wasser).

Nach Kjeldahl ergaben 0·8417 g *p*-Fuchsin 0·0923 g N; daraus:

10·96% N gefunden
10·62% N berechnet } auf wasserfreie Substanz.

Wasser gefunden 18·3%.
Wasser berechnet 18·2%.

Titration nach Knecht.

Fuchsinlösung: in 1000 cm^3 Wasser enthalten 2·27 g krystallwasserhaltiges Fuchsin.

50 cm^3 dieser Lösung + 20 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 7·8 cm^3 Titantrichloridlösung (1 cm^3 = 0·004389 g Eisen).

Berechnet 0·1135 g *p*-Fuchsin + 4 aq.
Gefunden 0·1130 g *p*-Fuchsin + 4 aq. } entspricht 99·56%.

Titration nach Pelet.

Als Titerlösung wurde Orange *GRX* verwendet, und zwar 2 g wasserfreier Farbstoff in 1000 cm^3 Wasser. Man titriert so lange, bis der Niederschlag an der Touche sich, ohne auszulaufen, scharf abhebt; bei Übertitration beginnt der Niederschlag ebenso, wie wenn noch zu wenig Titerflüssigkeit zugesetzt wurde, auszulaufen.

In 1000 cm^3 Wasser gelöst: 1·848 g wasserfreies *p*-Fuchsin.

5·1 cm^3 dieser Lösung verbrauchten 5·0 cm^3 obiger Orange *GRX*-Titerlösung.

1 Mol. Fuchsin entspricht 1 Mol. Orange *GRX*.

p-Fuchsin berechnet 0·00942 *g*
p Fuchsin gefunden 0·00924 *g* } = 98·1%.

IV. Naphtolgelb $S = C_{10}H_4O_8N_2SNa$.

Molekulargewicht 358.

N berechnet 7·82%.

N gefunden 7·46%.

Nach Dumas[1] ergaben 0·2828 *g* bei 17° C. und 736 *mm* Druck 18·5 cm^3 N.

H_2O gefunden 6·82%.

Titration nach Knecht.

In 1000 cm^3 Wasser enthalten gelöste 2 *g* wasserfreies Naphtolgelb *S*.

Titer der Titanlösung: 1 $cm^3 = 0{\cdot}008458_2$ *g* Eisen.

1 cm^3 Eisenalaunlösung entspricht 0·257 cm^3 Titantrichloridlösung.

Es entsteht beim Titrieren eine weiße Fällung, die aber die Endreaktion nicht beeinträchtigt; nach dem Versetzen der Lösung mit Seignettesalz wird beim Titrieren ein Überschuß von Titantrichlorid zufließen gelassen. Dann läßt man im CO_2-Strom erkalten und bestimmt den Überschuß an Titantrichlorid mit gestellter Eisenalaunlösung. Zur Unterstützung des Erkennens der Endreaktion zirka 0·2 cm^3 einer Indigolösung von bekanntem Wirkungswert auf die Titantrichloridlösung kurz vor Eintreten der Endreaktion zugesetzt, machten durch die scharf auftretende Blaufärbung diese deutlicher und genauer. Jedoch ist auch ohne Indigozusatz der Endpunkt genügend genau zu ermitteln.

1. 50 cm^3 Farblösung + 5 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig,[2] verbrauchten 22 cm^3 Titantrichlorid.

---

[1] Die im nachfolgenden angegebenen Verbrennungen, Stickstoff- und Wasserbestimmungen wurden gemeinsam mit W. Siegmund ausgeführt. Wiener Monatshefte 1912.

[2] Eine Vermehrung oder Verminderung dieses Zusatzes beeinträchtigt die Titration ungünstig. Statt Seignettesalzlösung ein Gemisch aus Seignettesalz und Weinsäure zugesetzt, verhindert die oben erwähnte Fällung, gibt aber keine anderen Resultate.

Berechnet 0·1 *g* Naphtolgelb *S*
Gefunden 0·992 *g* Naphtolgelb *S* } = 99·2%.

2. 50 *cm*³ Farblösung + 5 *cm*³ Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten unter Anwendung von 0·2 *cm*³ Indigolösung 22·14 *cm*³ Titantrichlorid.

Naphtolgelb *S* berechnet 0·1 *g*
Naphtolgelb *S* gefunden $0{\cdot}997_6$ *g* } = 99·76%.

Wie zu ersehen ist, verbessert Indigozusatz das Resultat etwas.

Titration nach Pelet.

Man titriert mit Methylenblau, am vorteilhaftesten so, daß man in eine Methylenblaulösung die zu untersuchende Naphtolgelb *S*-Lösung einfließen läßt. Das Verschwinden des blauen Ringes ist nämlich leichter zu erkennen als das Verschwinden des gelben.

1 *l* Methylenblaulösung enthält 1·899 *g* Methylenblau.

1 *l* Naphtolgelb *S*-Lösung enthält 4·0 *g* Naphtolgelb *S*. 2 Mol. Methylenblau entsprechen 1 Mol. Naphtolgelb *S* = = 639 : 358.

20 *cm*³ Methylenblau entspricht 5·3 *cm*³ Naphtolgelb *S*.

Berechnet 0·02128 *g*
Gefunden 0·0212 *g* } = 99·6%.

V. Martiusgelb = $(C_{10}H_5O_5N_2)_2Ca$.

Molekulargewicht 506.

24·2% Wasser gefunden.

Nach Dumas ergaben 0·2417 *g* bei 15° C. und 746 *mm* Druck 22·9 *cm*³ N.

N (Dumas) gefunden 11·02%.

N berechnet 11·07%.

Titration nach Knecht.

Während Knecht für Nitrokörper die indirekte Titration empfiehlt, ergab mir direktes Titrieren in diesem Falle bessere Resultate.

Titer der Titanlösung: 1 $cm^3 = 0{\cdot}008458_2$ g Eisen.

$0{\cdot}0705$ g Martiusgelb,[1] gelöst in 100 cm^3 Wasser, $+20$ cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten $16{\cdot}91$ cm^3 Titantrichloridlösung.

Martiusgelb berechnet $0{\cdot}0534$ g
Martiusgelb gefunden $0{\cdot}0540_7$ g $\Big\}$ $= 101\,\%$.

Titration nach Pelet.

Man titriert mit Methylenblaulösung bis zur schwachen Blaufärbung des inneren Ringes:

In 1000 cm^3 Lösung $0{\cdot}2085$ g Martiusgelb,
in 1 cm^3 Methylenblaulösung $0{\cdot}001899$ g desselben.
2 Mol. Methylenblau entsprechen 1 Mol. Martiusgelb.
10 cm^3 obiger Martiusgelblösung verbrauchten $1{\cdot}4$ cm^3 obiger Methylenblaulösung.

Martiusgelb berechnet $0{\cdot}002085$ g
Martiusgelb gefunden $0{\cdot}002108$ g $\Big\}$ $= 101{\cdot}1\,\%$.

VI. Krystallponceau $6B = C_{20}H_{12}O_7N_2S_2Na_2$.

Molekulargewicht $= 502$.
H_2O gefunden $11{\cdot}02\,\%$.
Nach Dumas ergaben $0{\cdot}4015$ g bei $16{\cdot}5°$ C. und 748 mm Druck $18{\cdot}8$ cm^3 N.
N gefunden $5{\cdot}43\,\%$.
N berechnet $5{\cdot}73\,\%$.

Titration nach Knecht.

Farblösung 2 : 1000; Titer Titantrichlorid: 1 $cm^3 = 0{\cdot}00859_3$ g Fe. 50 cm^3 Farblösung + 20 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten $5{\cdot}28$ cm^3 Titanlösung.

Krystallponceau $6B$ berechnet $0{\cdot}1$ g
Krystallponceau $6B$ gefunden $0{\cdot}1003$ g $\Big\}$ $= 100{\cdot}3\,\%$.

[1] Wasserhaltiges Produkt, entspricht $0{\cdot}0534$ g wasserfreiem.

Titration nach Pelet.

Man titriert am besten eine Methylenblaulösung mit der zu untersuchenden Lösung, da das Auftreten der Rotfärbung und Verschwinden des blauen Ringes leichter zu erkennen ist als umgekehrt.

2 Mol. Methylenblau entsprechen 1 Mol. Krystallponceau.

20 cm^3 Methylenblaulösung (1000 : 1·899) verbrauchten 7·75 cm^3 Krystallponceaulösung (1000 : 3·824).

Krystallponceau berechnet 0·02964 g
Krystallponceau gefunden 0·0298 g } = 100·67%.

VII. Echtponceau $B = C_{22}H_{24}O_7N_4S_2Na_2$.

Molekulargewicht = 556.

H_2O gefunden 11·57%.

Nach Dumas ergaben 0·2378 g bei 17° C. und 749 mm Druck 21·4 cm^3 N.

N gefunden 10·07%.

N berechnet 10·00%.

Titration nach Knecht.

Farbstofflösung 2 : 1000.

Titer der Titanlösung: 1 cm^3 = 0·008458 g Eisen.

Ein scharfer Umschlag von Rot in Farblos ist nur durch einen Zusatz von Natriumtartrat[1] zu erzielen. Die entstehende Fällung beim Titrieren kann, obzwar sie, weil weiß gefärbt, den Farbenumschlag eher begünstigt, durch Weinsäurezusatz verhindert werden.

50 cm^3 Farblösung + 5 cm^3 Natriumtartratlösung, 10prozentig, verbrauchten 9·55 cm^3 Titantrichloridlösung.

Echtponceau B berechnet 0·1 g
Echtponceau B gefunden 0·1002 g } = 100·2%.

Titration nach Pelet.

Man titriert auch hier am besten eine Methylenblaulösung mit der zu untersuchenden Echtponceau B-Lösung.

---

[1] Natriumbitartrat und Seignettesalz ergeben keine brauchbaren Resultate.

2 Mol. Methylenblau entsprechen 1 Mol. Echtponceau *B*.

19·9 cm^3 Methylenblaulösung (1000 : 1·899) verbrauchten 16·2 cm^3 Echtponceaulösung (2 : 1000).

Echtponceau berechnet 0·0324 g
Echtponceau gefunden $0·0328_8$ g } = 101·0%.

VIII. Baumwollscharlach extra = $C_{22}H_{14}O_7N_4S_2Na_2$.

Molekulargewicht = 560.

H_2O gefunden $8·30_5$%.

Nach Dumas ergaben 0·1404 g bei 17° C. und 753 mm Druck 12·5 cm^3 N.

N gefunden 10·15%.

N berechnet 10·00%.

Titration nach Knecht.

Farbstofflösung 1 : 1000; Titer Titantrichlorid: 1 cm^3 = $= 0·008503_3$ g Fe.

50 cm^3 Farblösung + 15 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 4·71 cm^3 Titantrichloridlösung.

Farbstoff berechnet 0·05 g
Farbstoff gefunden 0·5006 g } = 100·12%.

Titration nach Pelet.

Man titriert auch hier wieder die Methylenblau- mit der Baumwollscharlachlösung, und zwar bis zum Verschwinden des blauen und deutlichem Sichtbarwerden des roten Ringes.

1·19 cm^3 Methylenblaulösung (1·899 : 1000) verbrauchen 19·9 cm^3 Baumwollscharlachlösung (1 : 1000).

2 Mol. Methylenblau entsprechen 1 Mol. Baumwollscharlach.

Baumwollscharlach berechnet 0·0199 g
Baumwollscharlach gefunden 0·0199 g } = 100%.

IX. Echtscharlach *PX* = $C_{22}H_{15}O_4N_4SNa$.

Molekulargewicht = 454.

H_2O gefunden 3·37%.

Nach Dumas ergaben 0·5252 *g* Farbstoff bei 17° C. und 745 *mm* Druck 56·6 cm^3 N.

N gefunden 12·41%.

N berechnet 12·33%.

Titration nach Knecht.

0·075 *g* wasserhaltiger Farbstoff (entsprechend 0·07249 *g* wasserfreiem) verbrauchten zur Entfärbung 8·48 cm^3 Titantrichloridlösung (1 cm^3 = 0·008458 *g* Eisen), wobei 20 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, zugesetzt worden waren.

Berechnet Echtscharlach *PX* 0·07249 *g*
Gefunden Echtscharlach *PX* 0·07279 *g* } = 100·3%.

Die Bestimmung nach Pelet wurde wegen Schwerlöslichkeit des Farbstoffes in kaltem Wasser und dadurch bedingte zu große Verdünnung der Lösung unterlassen.

X. Orange *G* = $C_{16}H_{10}O_7N_2S_2Na_2$.

Molekulargewicht = 452.

H_2O gefunden 11·03%.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab für 0·3045 *g* Orange *G* bei 18° C. und 757 *mm* Druck 15·9 cm^3 N.

N gefunden 6·097%.

N berechnet 6·19%.

Die Verbrennung ergab für 0·2735 *g* Orange *G* 0·4209 *g* CO_2 und 0·0979 *g* H_2O.

C gefunden 41·96%.

C berechnet 42·28%.

H gefunden 2·32%.

H berechnet 2·21%.

Titration nach Knecht.

0·226 *g* wasserhaltiges Orange *G*, entsprechend 0·2011 *g* wasserfreiem Produkt, verbrauchten bei einem Zusatz von zirka 20 cm^3 Seignettesalzlösung auf je 0·2 *g* Farbstoff 11·45 cm^3 der Titantrichloridlösung (1 cm^3 = 0·008458 *g* Eisen).

Orange *G* berechnet 0·2011 *g*
Orange *G* gefunden 0·1946 *g* } = 96·76%.

Trotzdem, wie die Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergibt, der verwendete Farbstoff sich als rein erwies, war es mir nicht möglich, bei zehn aufeinanderfolgenden Versuchen ein vom Obigen verschiedenes Resultat zu erreichen.

Titration nach Pelet.

Eine Lösung von *p*-Fuchsin wird mit der Lösung des Orange *G* titriert bis zur ersten schwachen Gelbfärbung des äußeren oder doch zum Verschwinden des inneren roten Ringes.

10 cm^3 *p*-Fuchsinlösung (1·848 : 1000) entsprachen 6·95 cm^3 Orangelösung (1·928 : 1000).

2 Mol. *p*-Fuchsin entsprechen 1 Mol. Orange *G*.

Orange *G* berechnet 0·0129$_2$ *g*
Orange *G* gefunden 0·0134 *g* } = 103·7%.

Das zu hohe Resultat ist dadurch zu erklären, daß der gelbe Ring erst bei einem Überschuß des gelben Farbstoffes am feuchten Filterpapier zu erkennen ist.

XI. Orange *GRX* = $C_{16}H_{11}O_4N_2SNa$.

Molekulargewicht = 350.

H_2O gefunden 3·02%.

N gefunden nach Dumas 7·6% } 0·4282 *g* bei 19·5° C. und 755 *mm* Druck =
N berechnet 8·0% } 28·2 cm^3 N.

C gefunden 54·87%
C berechnet 54·85% } 0·4485 *g* Farbstoff gaben 0·9024 *g* CO_2.

und

H gefunden 3·24%
H berechnet 3·14% } 0·1448 H_2O.

Titration nach Knecht.

Farbstofflösung 2 : 1000.

50 cm^3 davon verbrauchten bei einem Zusatz von 15 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, 7·63 cm^3 Titanlösung vom Titer 1 $cm^3 = 0{\cdot}008458_2$ g Eisen.

Orange *GRX* berechnet 0·1 g
Orange *GRX* gefunden 0·1008 g } = 100·8%.

Die Titration nach Pelet

wurde bereits bei der Bestimmung des *p*-Fuchsins mit Orange *GRX* besprochen.

Um zu entscheiden, welche der drei Methoden für das Bestimmen von Farbflotten, respektive von auf Seide fixiertem Farbstoff die geeignetste sei, wurde folgende Versuchsreihe angestellt. Es wurden von jedem der erwähnten reinen Farbstoffe Ausfärbungen auf Seide hergestellt und dabei nachstehende Bedingungen eingehalten.

Es wurden stets 6% des wasserfreien Farbstoffes, berechnet auf lufttrockenes Gewicht der Seide, verwendet; die Konzentration aller Farbflotten war die gleiche und so bemessen, daß auf 0·9443 g Farbstoff 750 cm^3 Wasser kamen; bei geringeren Mengen natürlich dementsprechend weniger destilliertes Wasser. Ich verwendete auf

$14{\cdot}333_6$ g	Seide	0·860 g	Malachitgrün	in 679 cm^3 Wasser,
$15{\cdot}739_2$ g	«	$0{\cdot}944_3$ g	Krystallviolett ...	» 750 cm^3 »
$14{\cdot}985_8$ g	»	$0{\cdot}899_1$ g	*p*-Fuchsin	» 709 cm^3 »
$12{\cdot}496_6$ g	»	$0{\cdot}749_7$ g	Naphtolgelb *S* ...	» 592 cm^3 »
$13{\cdot}690_8$ g	»	$0{\cdot}821_4$ g	Martiusgelb	» 648 cm^3 »
$14{\cdot}121_2$ g	»	$0{\cdot}847_2$ g	Krystallponcau 6*B*	» 668 cm^3 »
$15{\cdot}304_4$ g	»	$0{\cdot}918_2$ g	Baumwollscharlach	in 723 cm^3 »
$13{\cdot}953_2$ g	»	$0{\cdot}837_1$ g	Echtponceau *PX*	in 660 cm^3 »
$15{\cdot}453_2$ g	»	$0{\cdot}927_1$ g	Echtponceau *B* ..	» 732 cm^3 »
$14{\cdot}958_0$ g	»	$0{\cdot}897_4$ g	Orange *G*	» 708 cm^3 »
$15{\cdot}226_4$ g	»	$0{\cdot}913_5$ g	Orange *GRX* ...	» 721 cm^3 »

Gefärbt wurde 2 Stunden auf kochendem Wasserbad bei achtmaligem Umkehren und fortwährendem Bewegen der Strähnchen, mit einem Zusatz von 0·45 g Weinsäure bei den sauren Farbstoffen; dann wurden alle Proben gleichzeitig aus

der Flotte entfernt, auf den Glasstäben aufgeschlagen und dann der Reihe nach unter Vermeidung jedes Verlustes an Flotte ausgedreht und in destilliertem Wasser gewaschen (je 100 cm^3 Waschwasser für 500 cm^3 Flotte). Die Seidensträhne wurden etikettiert und getrocknet, die mit den Waschwässern vereinigten Flotten auskühlen gelassen und im Meßkolben auf ein bekanntes Volumen gebracht und auf Flaschen abgefüllt.

Die Titration der Flotten wurde so ausgeführt wie vorher die der reinen Farbstofflösungen. Bei der Titration des Farbstoffes auf der Faser wurde so verfahren, daß die gewogene[1] lufttrockene Seide zunächst in den Kolben gebracht und mit zirka 100 cm^3 destilliertem Wasser + x cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig (x richtet sich nach der Natur des Farbstoffes) oder Natriumtartratlösung gekocht wurde, um sie vollkommen luftfrei zu machen. Der Wassergehalt der Seide vor und nach dem Färben wurde, da die Differenz nur 0·02% betrug, beim Einwägen für die Titrationen vernachlässigt. Nach dem Luftfreikochen wurde im Kohlensäurestrom ein gemessener Überschuß von Titantrichlorid zugefügt und bis zur Entfärbung gekocht; dann wurde immer im Kohlensäurestrom erkalten gelassen und der Überschuß des Titantrichlorids mit gestellter Eisenalaunlösung zurücktitriert.

Nachstehend seien nun die erhaltenen Resultate im einzelnen angeführt. Die angegebenen Analysenresultate beziehen sich stets auf Gramme wasserfreien Farbstoffes.

I. Malachitgrün.

Die auf $14 \cdot 336_6$ g Seide verwendete Menge Farbstoff betrug 0·860 g.

a) Flotte, auf 500 cm^3 aufgefüllt:

α) Nach Knecht: Titer der Titanlösung: 1 $cm^3 = 0 \cdot 004178$ g Eisen.

50 cm^3 Flotte + 15 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 1·5 cm^3 Titantrichloridlösung.

[1] Die später angegebenen Gewichte beziehen sich stets auf lufttrockene Seide.

Dies ergibt in 500 cm^3 Flotte 0·271 g Malachitgrün.

β) Nach Pelet: auf 11·8 cm^3 Flotte verbraucht 3·7 cm^3 Formylviolettlösung (1 cm^3 = 0·001766 g Malachitgrün).

Ergibt in 500 cm^3 Flotte 0·276 g Malachitgrün.

γ) Das Colorimeter ergibt unbrauchbare, zwei bis dreimal zu hohe Resultate.

b) Gefärbte Seide nach Knecht titriert: Titer der Titanlösung 1 cm^3 = 0·00437 g Eisen.

1·0722 g lufttrockene Seide in 100 cm^3 Wasser + 20 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 2·6 cm^3 Titantrichloridlösung, entsprechend 0·0487 g Malachitgrün.

Daher auf $14 \cdot 333_6$ g Seide 0·628 g Malachitgrün.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Farbmenge, abgezogen von der gesamtverwendeten Farbmenge, ergibt für $14 \cdot 333_6$ g Seide 0·584 g Malachitgrün.

d) Nach Knecht gefundene Summe Farbstoff in der Flotte und auf der Seide (0·271 g + 0·628 g) ergibt

$$\left.\begin{matrix} 0 \cdot 899\ g \text{ Farbstoff} \\ \text{verwendete Menge } 0 \cdot 860\ g \text{ Farbstoff} \end{matrix}\right\} 104 \cdot 5\,\% \text{ gefunden.}$$

II. Krystallviolett.

Auf $15 \cdot 739_2$ g lufttrockene Seide verwendet $0 \cdot 944_3$ g Farbstoff.

a) Flotte, auf 500 cm^3 aufgefüllt.

α) Nach Knecht: Titer der Titanlösung: 1 cm^3 = 0·004178 g Eisen. 100 cm^3 Flotte + 10 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 0·45 cm^3 Titantrichloridlösung.

Dies ergibt in 500 cm^3 Flotte $0 \cdot 0357_8$ g Farbstoff.

β) Nach Pelet: 50 cm^3 Flotte verbrauchten 2·54 cm^3 Pikrinsäurelösung (1 cm^3 = 0·000791 g Pikrinsäure).

Dies ergibt in 500 cm^3 Flotte $0 \cdot 0357_5$ g Farbstoff.

γ) Das Colorimeter ist unverwendbar, da sich die getrübte Flotte mit der Typlösung nicht vergleichen läßt.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

0·9106 *g* lufttrockene Seide in 100 cm^3 Wasser + 20 cm^3 Seignettesalzlösung verbrauchten 3·26 cm^3 Titanlösung (1 cm^3 = = 0·004178 *g* Eisen), entsprechend 0·05172 *g* Farbstoff, daher auf 15·739 *g* Seide 0·894 *g* Farbstoff.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der Gesamtmenge verwendeten Farbstoffes, ergibt auf 15·739 *g* Seide 0·909 *g* Farbstoff.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff, berechnet aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen Farbstoffes (0·0357 *g* + 0·894 *g*), ergibt $0·929_7$ *g* Farbstoff. Verwendete Gesamtmenge Farbstoff $0·944_3$, ergibt also gefunden 98·7 %.

III. *p*-Fuchsin.

Auf $14·985_8$ *g* Seide verwendet $0·899_1$ *g* Farbstoff.

a) Flotte, auf 500 cm^3 gebracht.

α) Nach Knecht: 100 cm^3 Flotte + 15 cm^3 Seignettesalzlösung verbrauchten 0·71 cm^3 Titanlösung (1 cm^3 = = 0·00437 *g*). Dies ergibt in 500 cm^3 Flotte 0·04585 *g* *p*-Fuchsin.

β) Nach Pelet: 200 cm^3 auf 50 cm^3 eingeengte Flotte verbrauchten 6·29 cm^3 Orange *G*-Lösung (2 : 1000), daher für 500 cm^3 Flotte berechnet $0·0450_3$ *g* *p*-Fuchsin.

γ) Das Colorimeter ergab auch hier unbrauchbare Resultate.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

0·8644 *g* Seide in 100 cm^3 Wasser + 20 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 4·32 cm^3 Titanlösung (1 cm^3 = 0·004175 *g* Eisen), entsprechend $0·0456_5$ *g* *p*-Fuchsin, daher auf $14·985_8$ *g* Seide 0·7913 *g* Farbstoff.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge *p*-Fuchsin, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge *p*-Fuchsin, ergibt auf $14·985_8$ *g* Seide 0·854 *g* Farbstoff.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff aus der Summe des in der Flotte und auf der Faser gefundenen Farbstoffes ($0·045_9$ + 0·7913 *g*) ergibt

gefunden.....0·836$_3$ *g* } 93% *p*-Fuchsin
verwendete Menge *p* Fuchsin.....0·899 *g* } gefunden.

Die niedere Ziffer erklärt sich daraus, daß speziell bei Fuchsin das Auswaschen des Färbegefäßes auch trotz verwendetem Alkohol nur sehr unvollständig gelingt.

IV. Naphtolgelb *S*.

Auf 12·4966 *g* Seide verwendet 0·749$_7$ *g* Farbstoff.

a) Flotte, auf 500 *cm*³ aufgefüllt.

α) Nach Knecht: 25 *cm*³ Flotte + 15 *cm*³ Seignettesalzlösung, 20prozentig, wurden direkt titriert und dabei 13·00 *cm*³ Titanlösung (1 *cm*³ = 0·004175 *g* Eisen) verbraucht, entsprechend 0·02894 *g* Farbstoff, daher in 500 *cm*³ Flotte 0·5988 *g* Naphtolgelb *S*.

β) Nach Pelet: 25·5 *cm*³ Flotte verbrauchten 30 *cm*³ Methylenblaulösung (1·899 *g* in 1000 *cm*³), entsprechend 0·03192 *g* Farbstoff, daher in 500 *cm*³ Flotte 0·6257 *g* Naphtolgelb *S*.

γ) Das Colorimeter versagte auch hier.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

0·600 *g* Seide in 100 *cm*³ Wasser + 20 *cm*³ Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 3·4 *cm*³ Titanlösung (1 *cm*³ = = 0·004175 *g* Eisen), entsprechend 0·007217 *g* Farbstoff, daher auf 12·496$_6$ *g* Seide 0·1503 *g* Naphtolgelb *S*.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge, ergibt auf 12·496$_6$ *g* Seide 0·124 *g* Naphtolgelb *S*.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff, aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen berechnet (0·5988 *g* + 0·150$_3$ *g*), ergibt Naphtolgelb *S* 0·749$_1$ *g*; die verwendete Gesamtmenge Naphtolgelb *S* betrug 0·749 *g*, daher gefunden 100·0% Farbstoff.

V. Martiusgelb.

Auf 13·6908 *g* Seide verwendet 0·821$_4$ *g* Farbstoff.

a) Flotte, auf 2000 *cm*³ aufgefüllt.

α) Nach Knecht: 50 cm^3 Flotte + 15 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, indirekt titriert, verbrauchten 6·73 cm^3 Titanlösung (1 cm^3 = 0·00437$_0$ g Eisen), entsprechend 0·01107 g Farbstoff, daher in 2000 cm^3 0·4428 g Martiusgelb.

β) Nach Pelet: 50 cm^3 Flotte verbrauchten 7·2 cm^3 Methylenblaulösung (1 cm^3 = 0·001899 g Methylenblau), entsprechend 0·01082 g Farbstoff, daher in 2000 cm^3 Flotte 0·4328 g Martiusgelb.

γ) Das Colorimeter versagte auch hier.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht: 0·979$_0$ g Seide in 100 cm^3 Wasser + 20 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 16·7 cm^3 Titanlösung (1 cm^3 = 0·00437$_0$ g Fe), entsprechend 0·0278 g Farbstoff, daher auf 13·690$_8$ g Seide 0·3888 g Martiusgelb.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge Martiusgelb, ergeben auf 13·690$_9$ g Seide, 0·398$_2$ g Martiusgelb.

d) Gesamtmenge des nach Knecht gefundenen Farbstoffes, aus der Summe des in der Flotte und auf der Faser gefundenen Farbstoffes ergeben (0·4428 g + 0·3888 g) berechnet:

gefundene Gesamtmenge nach Knecht .....0·8316 g
verwendete Gesamtmenge .....0·831 g } daher

101·3% Martiusgelb gefunden.

VI. Krystallponceau 6 *B*.

Auf 14·1212 g Seide verwendet 0·847 g Farbstoff.

a) Flotte, auf 500 cm^3 gebracht.

α) Nach Knecht: 25 cm^3 Flotte + 15 cm^3 Seignettesalz, 20prozentig, verbrauchten 3·03 cm^3 Titanlösung (1 cm^3 = = 0·004388 g Eisen), entsprechend 0·02078 g Farbstoff, daher in 500 cm^3 Flotte 0·595$_6$ g Krystallponceau 6 *B*.

β) Nach Pelet: 12·8 cm^3 Flotte verbrauchten 10 cm^3 Methylenblaulösung (1 cm^3 = 0·001899 g Methylenblau),

entsprechend 0·01492 *g* Farbstoff, daher in 500 *cm*³ Flotte 0·5828 *g* Krystallponceau 6 *B*.

γ) Das Colorimeter versagt auch hier.

b) Seide, direkt titriert nach Knecht:

1·7162 *g* Seide in 100 *cm*³ Wasser + 30 *cm*³ Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 3·28 *cm*³ Titanlösung (1 *cm*³ = 0·004178 *g* Eisen), entsprechend 0·03071 *g* Farbstoff, daher auf 14·1212 *g* Seide 0·2527 *g* Farbstoff.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der verwendeten Gesamtmenge, ergibt auf 14·1212 *g* Seide $0{\cdot}264_2$ *g* Krystallponceau 6 *B*.

d) Gefundene Gesamtmenge Farbstoff nach Knecht aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen ($0{\cdot}595_1$ *g* + 0·2527 *g*) ergibt

Krystallponceau 6 *B* . . . . . $0{\cdot}847_7$ *g*
verwendete Gesamtmenge Farbstoff . . . 0·847 *g* } d. i.:

100·0% Farbstoff gefunden.

VII. Echtponceau *B*.

Auf 15·4532 *g* Seide verwendet $0{\cdot}927_2$ *g* Farbstoff.

a) Flotte, auf 100 *cm*³ aufgefüllt.

α) Nach Knecht: 50 *cm*³ Flotte + 5 *cm*³ neutrale Natriumtartratlösung, zehnprozentig, verbrauchten 5·65 *cm*³ Titanlösung (1 *cm*³ = 0·004178 *g* Eisen), entsprechend 0·02936 *g* Farbstoff, daher in 1000 *cm*³ Flotte $0{\cdot}587_2$ *g* Echtponceau *B*.

β) Nach Pelet: 34 *cm*³ Flotte verbrauchten 12 *cm*³ Methylenblaulösung (1·899 : 1000), entsprechend 0·01983 *g* Farbstoff, daher in 1000 *cm*³ Flotte $0{\cdot}583_2$ *g* Echtponceau *B*.

γ) Das Colorimeter versagte auch hier.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

0·7582 *g* Seide in 100 *cm*³ Wasser + 10 *cm*³ Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 3·1 *cm*³ Titantrichloridlösung (1 *cm*³ = 0·004178 *g* Eisen), entsprechend 0·01715 *g* Farbstoff, daher auf 15·4532 *g* Seide 0·3496 *g* Echtponceau *B*.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge Echtponceau *B*, ergibt auf $15 \cdot 4532\,g$ Seide $0 \cdot 344\,g$ Echtponceau *B*.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen ($0 \cdot 587_2 + 0 \cdot 349_6\,g$) ergibt:

Echtponceau *B* . . . . . $0 \cdot 936_8\,g$
gesamtverwendete Menge . . . . $0 \cdot 927_2\,g$ } das entspricht

gefundenen $100 \cdot 9\%$ Echtponceau *B*.

VIII. Baumwollscharlach, extra.

Auf $15 \cdot 304_4\,g$ Seide verwendet $0 \cdot 918_2\,g$ Farbstoff.

a) Flotte, auf 500 cm^3 gebracht.

α) Nach Knecht: 25 cm^3 Flotte + 15 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten $4 \cdot 43$ cm^3 Titanchloridlösung (1 $cm^3 = 0 \cdot 004178\,g$ Eisen), entsprechend $0 \cdot 02309\,g$ Farbstoff, daher in 500 cm^3 Flotte $0 \cdot 461_8\,g$ Farbstoff.

β) Nach Pelet: $17 \cdot 5\,cm^3$ Flotte verbrauchten $10\,cm^3$ Methylenblaulösung (1·988 : 1000), entsprechend $0 \cdot 0174\,g$ Farbstoff. Daher in 500 cm^3 Flotte $0 \cdot 497\,g$ Farbstoff gefunden.

γ) Das Colorimeter versagte auch hier.

b) Seide, direkt titriert nach Knecht:

$0 \cdot 6420\,g$ Seide in 100 cm^3 Wasser + 20 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten $3 \cdot 6$ cm^3 Titanlösung (1 $cm^3 = 0 \cdot 004178\,g$ Eisen), entsprechend $0 \cdot 0188\,g$ Farbstoff, daher auf $15 \cdot 304_4\,g$ Seide $0 \cdot 448_2\,g$ Farbstoff.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge, ergibt auf $15 \cdot 304_4\,g$ Seide $0 \cdot 421\,g$ Farbstoff.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff, aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen berechnet, ergibt[1]

[1] ($0 \cdot 448_2\,g + 0 \cdot 461_8\,g$).

Baumwollscharlach extra ....0·909 *g*
gesamtverwendete Menge ...0·918 *g* } d. i.:

101 % Farbstoff gefunden.

IX. Echtscharlach *PX*.

Auf 13·9532 *g* Seide angewendet $0{\cdot}837_1$ *g* Farbstoff.

a) Flotte, auf 1000 cm^3 aufgefüllt.

α) Nach Knecht: 50 cm^3 Flotte + 15 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 2·35 cm^3 Titanlösung (1 cm^3 = 0·004178 *g* Fe), entsprechend 0·00995 *g* Farbstoff. Daher in 1000 cm^3 Flotte 0·199 *g* Echtscharlach *PX*.

β) Das Verfahren nach Pelet wurde auch hier wegen der Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser nicht angewendet.

γ) Das Colorimeter erwies sich auch hier unbrauchbar.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

0·4332 *g* Seide in 100 cm^3 Wasser + 20 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 4·70 cm^3 Titanlösung (1 cm^3 = 0·004178 *g* Eisen), entsprechend 0·0199 *g* Farbstoff, daher auf 13·953 *g* Seide 0·641 *g* Farbstoff.

c) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff, aus der Summe des auf der Seide und in der Flotte gefundenen berechnet, ergibt:

Echtscharlach *PX*.....0·840 *g*
gesamtverwendete Menge ...0·837 *g* } d. i.:

100·3 % Farbstoff gefunden.

X. Orange *G*.

Auf 14·958 *g* Seide verwendet $0{\cdot}897_4$ *g* Farbstoff.

a) Flotte, auf 500 cm^3 aufgefüllt.

α) Nach Knecht: 25 cm^3 Flotte + 15 cm^3 Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 4·65 cm^3 Titanlösung (1 cm^3 = 0·004178 *g* Eisen), entsprechend 0·03921 *g* Farbstoff. Daher in 500 cm^3 Flotte 0·7842 *g* Orange *G*.

β) Nach Pelet: 8·6 *cm*³ Orangelösung verbrauchten 10 *cm*³ *p*-Fuchsinlösung (1 *cm*³ = 0·001848 *g* Fuchsin), entsprechend 0·01288 *g* Orange *G*. Daher in 500 *cm*³ Flotte 0·7506 *g* Orange *G*.

γ) Das Colorimeter versagt auch hier.

b) Die Seide nach Knecht direkt titriert:

1·718 *g* Seide in 100 *cm*³ Wasser + 15 *cm*³ Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 1·6 *cm*³ Titanchlorürlösung (1 *cm*³ = 0·004178 *g* Eisen), entsprechend 0·01349 *g* Orange *G*, daher auf 14·958 *g* Seide $0·117_4$ *g* Orange *G*.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge, abgezogen von der gesamtverwendeten Menge Orange *G*, ergibt für 14·958 *g* Seide $0·146_8$ *g* Orange *G*.

d) Nach Knecht gefundene Gesamtmenge Farbstoff, aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen (0·782 *g* + $0·117_4$ *g*) berechnet, ergibt:

Orange *G* . . . . . 0·899 *g*
gesamtverwendete Menge . . . 0·897 *g*
} d. i.:

100·2% Farbstoff gefunden.

XI. Orange *GRX*.

Auf 15·2264 *g* Seide verwendet 0·9135 *g* Farbstoff.

a) Flotte, aufgefüllt auf 500 *cm*³.

α) Nach Knecht: 25 *cm*³ Flotte + 10 *cm*³ Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 3·0 *cm*³ Titantrichloridlösung (1 *cm*³ = 0·004178 *g* Fe), entsprechend 0·02529 *g* Farbstoff, daher in 500 *cm*³ Flotte 0·505 *g* Orange *GRX*.

β) Nach Pelet: 20·0 *cm*³ Flotte verbrauchten 10 *cm*³ *p*-Fuchsinlösung (1 *cm*³ = 0·001848 *g* *p*-Fuchsin), entsprechend 0·02 *g* Orange *GRX*, daher in 500 *cm*³ Flotte 0·5000 *g* Orange *GRX*.

γ) Das Colorimeter versagte.

b) Direkte Titration der Seide nach Knecht:

1·520 *g* Seide in 100 *cm*³ Wasser + 20 *cm*³ Seignettesalzlösung, 20prozentig, verbrauchten 4·85 *cm*³ Titantrichlorid-

lösung (1 $cm^3 = 0{\cdot}004178\,g$ Eisen), entsprechend $0{\cdot}0404_3\,g$ Orange *GRX*, daher auf $15{\cdot}2264\,g$ Seide $0{\cdot}405\,g$ Orange *GRX*.

c) Nach Pelet in der Flotte gefundene Menge Farbstoff, abgezogen von der Gesamtmenge verwendeten Farbstoffes, ergibt, berechnet für $15{\cdot}2264\,g$ Seide, $0{\cdot}4135\,g$ Orange *GRX*.

d) Nach Knecht gefundene gesamte Menge Farbstoff, aus der Summe des in der Flotte und auf der Seide gefundenen ($0{\cdot}505\,g + 0{\cdot}405\,g$) berechnet, ergibt:

Orange *GRX* ..... $0{\cdot}910\,g$
Gesamtmenge verwendeten Farbstoffes ... $0{\cdot}913\,g$ } d. i.:

$99{\cdot}66\%$ Farbstoff gefunden.

Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchung habe ich gefunden, daß, soweit es sich um die Bestimmung reiner Farbstofflösungen handelt, die Knecht'sche sowohl als auch die Methode von Pelet vorzügliche Resultate liefert. Letztere hat zwar den Vorzug der einfacheren Ausführung und Apparatur, dafür dürfte es aber schwer fallen, für jeden Farbstoff den geeigneten Titerfarbstoff zu finden, denn es sind zwei Bedingungen zu erfüllen:

1. muß die Nuance eine genügend kontrastierende sein, um auch einen geringen Überschuß leicht erkennen zu lassen, und
2. müssen beide Farbstoffe miteinander eine in Wasser unlösliche Verbindung geben.

Dadurch ist man auch gezwungen, eine größere Anzahl Titerlösungen zu halten, während bei dem Knecht'schen Verfahren dies alles in Wegfall kommt, da es nach den bisherigen Erfahrungen auf die meisten Farbstoffe anwendbar ist.

Als Resultat des Versuches der Titration gefärbter Seide ergibt sich, daß wohl, von bisher bekannten Verfahren, das Knecht'sche das einzige sein dürfte, welches einwandfreie Resultate liefert. Die Bestimmung des Farbstoffgehaltes gefärbter Seide geht glatt vonstatten, wie es von Knecht[1] bereits für Wolle festgestellt war. Ja, es ist in vielen Fällen bei leicht reduzierbaren Farbstoffen möglich, die indirekte Titration zu

[1] E. Knecht und Eva Hibbert, Journ. of Soc. of Dyers and Colourists, *3*, 1904.

vermeiden und durch direkte Titration zu ersetzen, wenn man nach jedem Zusatz von Titantrichlorid genügend lange kocht und schüttelt. In bezug auf die Farbflotten ergab sich, daß auch hier die Knecht'sche Methode ausgezeichnete Resultate gibt, wenn auch nicht geleugnet werden soll, daß das Pelet'sche Verfahren gute Resultate liefert. Das Colorimeter versagt in diesem Falle ganz; durch die beim Färben in der Flotte entstehende Trübung erschienen Farbstofflösungen, die zwei-, auch dreimal konzentrierter waren als die Flotte, im Colorimeter um bedeutendes heller, so daß ich in einem Falle die achtfache Menge des vorhandenen Farbstoffes erhielt. Durch diese Trübung tritt auch eine Nuancenänderung ein, die Flotte hat stets einen bläulichen Stich, der einen Vergleich mit der Typlösung fast unmöglich macht. Ähnliche Resultate erhielten W. Suida,[1] E. Knecht[2] u. a.

Ein Aufgehen der untersuchten Farbstoffe in molekularen Verhältnissen konnte nicht konstatiert werden, wie aus der angefügten Tabelle ersichtlich ist. Jedoch läßt sich schließen, daß mit der wachsenden Zahl der Sulfoxylgruppen die Affinität des Farbstoffes zur Seide abnimmt.

Alle gefundenen Resultate, auf wasserfreien Farbstoff berechnet, wurden in der beigefügten Tabelle geordnet zusammengestellt.

Herrn Professor Dr. Wilhelm Suida spreche ich für seine gütige Unterstützung und das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank aus.

---

[1] W. Suida, Wiener Monatshefte, *25*, 1107 (1904).

[2] E. Knecht, Ber. der Deutsch. chem. Ges., *36*, 166 (1903); *37*, 1549 3479 (1904).

Name und Formel	Molekulargewicht	Auf 1 g Seide durch direkte Titration ermittelt	Auf 1 g Seide aus der Differenz des gesamtverwendeten und des im Farbbad nach Knecht gefundenen
I. Malachitgrün $2(C_{23}H_{24}N_2)+3(COOH)_2$	328 für $C_{23}H_{24}N_2$	0·04388	0·04110
II. Krystallviolett $C_{25}H_{30}N_3Cl$	407·5	0·0568	0·05775
III. *p*-Fuchsin $C_{19}H_{18}N_3Cl$	323·5	0·0528	0·05699
IV. Naphtolgelb *S* $C_{10}H_4O_8N_2SNa_2$	358	0·01203	0·01211
V. Martiusgelb $C_{10}H_5O_5N_2ca$	253	0·0284	0·0276
VI. Krystallponceau 6*B* $C_{10}H_{12}O_7N_2S_2Na_2$	502	0·01815	0·01785
VII. Echtponceau *B* $C_{22}H_{14}O_7N_4S_2Na_2$	556	0·0226	0·02201
VIII. Baumwollscharlach extra $C_{22}H_{14}O_7N_4S_2Na_2$	556	0·02929	0·02987
IX. Echtscharlach *PX* $C_{22}H_{15}O_4N_4SNa$	454	0·04594	0·04574
X. Orange *G* $C_{16}H_{10}O_7N_2S_2Na_2$	452	0·00769	0·00765
XI. Orange *GRX* $C_{16}H_{11}O_4N_2SNa$	350	0·02665	0·0268

Auf 1 *g* Seide wie im vorigen, nur unter Verwendung der Resultate nach Pelet	Zur Färbung verwendete Gramme Seide (lufttrocken)	Zur Färbung verwendete Gramme Farbstoff	Gefundene Gesamtmenge nach Knecht in Gramm Farbstoff	Auf der im ganzen verwendeten Seide Gramme Farbstoff nach Knecht	In der Flotte nach	
					Knecht	Pelet
					Gramme Farbstoff	
0·04075	14·3336	0·860	0·899	0·628	0·271	0·276
0·0577	15·7392	0·9443	0·9293	0·894	0·035	0·0357
0·05699	14·9858	0·899	0·8463	0·7913	0·04506	0·0450
0·0995	12·4966	0·7497	0·749	0·1503	0·5988	0·6257
0·0284	13·6908	0·8214	0·8316	0·3888	0·4280	0·4328
0·01807	14·1212	0·8472	0·8483	0·2526	0·5956	0·5828
0·0222	15·4532	0·9272	0·9368	0·3496	0·5872	0·5832
0·0275	15·3044	0·9182	0·9092	0·448	0·461	0·497
—	13·9532	0·8371	0·840	0·841	0·1996	—
0·00983	14·9580	0·8974	0·8991	0·1174	0·7824	0.7506
0·0268	15·2264	0·9135	0·910	0·405	0·505	0·5000

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XXIX.

Revision des Atomgewichtes des Radiums durch Analyse des Radiumbromids

von

O. Hönigschmid.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1912.)

In einer vor kurzem publizierten Mitteilung[1] beschrieb ich die Analyse des Radiumchlorids, die mir, nach zwei Methoden ausgeführt, als Mittel von neun Analysen für das Atomgewicht des Radiums den Wert $Ra = 225 \cdot 95$ ergab.

Bei einem Resultat, das auf der Untersuchung einer einzigen Verbindung basiert, liegt natürlich immer die Gefahr einer konstanten Fehlerquelle vor, der man dadurch zu begegnen sucht, daß man womöglich noch andere geeignete Verbindungen zur Untersuchung heranzieht. Von allen Radiumverbindungen eignet sich außer dem Chlorid nur noch das Bromid zu genauer Analyse. Im Gegensatze zu dem, was früher von anderer Seite über die geringe Beständigkeit des Radiumbromids gesagt wurde, möchte ich gleich eingangs betonen, daß das Bromid wohl kaum weniger beständig ist als das Chlorid. Jedenfalls gewann ich im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung an keiner Stelle eine Andeutung dafür, daß das Gegenteil richtig wäre.

Diese Untersuchung hat die Analyse des Radiumbromids zum Gegenstand und ihre Resultate bestätigen vollkommen

[1] Hönigschmid, Monatshefte für Chemie, *33*, 253 (1912).

den durch Analyse des Chlorids ermittelten Atomgewichtswert.

In jüngster Zeit unterzog W. Marckwald[1] meine erste Atomgewichtsbestimmung des Radiums einer Kritik und kommt auf Grund rein theoretischer Überlegungen zu dem Schlusse, daß mein reinstes Radiumpräparat vom Atomgewicht Ra = 225·95 noch zirka 1% $BaCl_2$ enthalten müsse, da die Desintegrationstheorie für Radium den Atomgewichtswert Ra = 227 verlangt, falls Blei wirklich das letzte Zerfallsprodukt des Radiums ist, was er für ziemlich sicher hält. Es ist ein vielleicht ungewöhnlicher Vorgang, eine Experimentalarbeit kurzerhand zu verwerfen, weil sie mit einer theoretischen Annahme, die wohl wahrscheinlich, aber noch lange nicht bewiesen ist, nicht in Einklang gebracht werden kann. Ich glaube vielmehr, daß Experimentalarbeiten in der Art der von mir ausgeführten dazu bestimmt sind, die Richtigkeit der Theorie zu überprüfen und die Grenzen ihrer Gültigkeit festzustellen.

Tatsächlich entbehrt die Behauptung Marckwald's jeder Grundlage. Ich habe gemeinsam mit E. Haschek[2] die spektroskopische Untersuchung meiner reinsten Radiumpräparate ausgeführt und wir konnten, wie in der unmittelbar folgenden Abhandlung näher beschrieben wird, zeigen, daß dieselben spektroskopisch absolut bariumfrei sind. Wenn Barium überhaupt noch vorhanden ist, so muß seine Menge weniger als 0·1% betragen, da dieser Bariumgehalt, wie wir uns überzeugten, mit unserer Versuchsanordnung noch leicht nachweisbar ist. Ohne auf die näheren Details dieser Untersuchung einzugehen, möchte ich hier nur die wesentlichsten Ergebnisse derselben hervorheben.

Mit Hilfe eines großen Rowland'schen Gitters und vollkommen Ba-freier Kupferelektroden wurden mehrere Aufnahmen des Spektrums meiner verschiedenen Radiumpräparate gemacht. In dem Spektrum meines reinsten Radiumbromids konnte nicht die leiseste Andeutung der Ba-Linie 4554·2 entdeckt werden. Hingegen war es unter den genau gleichen Versuchsbedin-

[1] W. Marckwald, Phys. Zeitschr., *13*, 732 (1912).

[2] E. Haschek und O. Hönigschmid, Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, *121*, Abt. IIa. (1912).

gungen leicht möglich, diejenige Menge Barium nachzuweisen, welche 0·1% der zum ersten Versuche benutzten Radiummenge entsprach. Weiter konnte in der letzten Mutterlauge des Bromids, in welcher sich nach zirka 30maliger Krystallisation desselben und Aufarbeitung der Mutterlaugen alle Verunreinigungen angesammelt hatten, Barium spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei der Gegenprobe nach Zusatz von 0·1% Ba ergab sich aus der Zunahme der Intensität der Linie 4554·2, daß die untersuchte Mutterlauge nicht mehr als 0·03% Ba enthalten haben kann, woraus folgt, daß mein reinstes Radiumchlorid, das mir das Atomgewicht Ra = 225·95 ergab, höchstens 0·004% Ba enthalten haben kann, eine Menge, die das Atomgewicht erst in der dritten Dezimale zu beeinflussen vermag. Wenn mein reinstes Radiumbromid noch durch fremde Elemente verunreinigt war, so kann dies jedenfalls nicht Barium sein.

Zur Besprechung meiner eigenen Versuche übergehend, will ich den Gegenstand derselben zunächst kurz skizzieren.

Das als Analysenmaterial zur Verfügung stehende Radiumchlorid vom Atomgewicht Ra = 225·95 wurde in Bromid verwandelt und dieses 30mal stets mit reichlichen Mutterlaugen krystallisiert. Nach einer gewissen Zahl von Krystallisationen wurde immer wieder das Atomgewicht bestimmt, um eine eventuell erfolgte Reinigung feststellen zu können. Tatsächlich zeigte das Atomgewicht in keinem Stadium der Untersuchung eine Änderung gegenüber dem früher ermittelten Werte. Die Bestimmungen wurden sowohl auf gravimetrischem Wege durch Ermittlung des Verhältnisses $RaBr_2 : AgBr$ wie auch mittels gravimetrischer Titration unter Zuhilfenahme des Nephelometers durch Feststellung des Verhältnisses $RaBr_2 : Ag$ ausgeführt.

Wage und Wägung.

Es wurde dieselbe Rueprecht-Wage wie zur Chloridanalyse verwendet, eine Wage, die Wägungen bis auf 0·01 *mg* gestattet. Die vergoldeten Gewichte wurden von Zeit zu Zeit nach T. W. Richards geeicht. Alle Wägungen wurden nach der Substitutionsmethode mit Gegengewichten ausgeführt.

Zum Zwecke der Reduktion der Wägungen auf das Vakuum wurden folgende Vakuumkorrekturen verwendet.

	Spezifisches Gewicht	Vakuumkorrektur
Gewichte....	8·3	—
$RaBr_2$	5·78[1]	+0·000063
AgBr.....	6·473	+0·000041
Ag	10·49	−0·000031

Es bleibt noch die Frage zu erwägen, ob die Wärmeentwicklung des Radiums nicht geeignet ist, die Wägungen zu beeinflussen. Bekanntlich besitzen Radiumsalze stets eine höhere Temperatur als ihre nächste Umgebung, und zwar beträgt diese Temperaturdifferenz bei 1 *g* im radioaktiven Gleichgewichte befindlichen Radiumbromid nach den Bestimmungen von Giesel 5°, vorausgesetzt, daß Wärmeverlust nach außen möglichst vermieden wird, was durch Anwendung von Dewar'schen Gefäßen zu erreichen ist.

Bei meinen Bestimmungen brachte ich stets nur frisch krystallisierte und geschmolzene Präparate zur Wägung, die also zuverlässig frei waren von Emanation und den Zerfallsprodukten. In diesem Falle beträgt die Wärmeentwicklung, wie V. Hess[2] experimentell zeigte, pro 1 *g* Radiummetall nur zirka 19% des Grenzwertes. Demnach wäre auch anzunehmen, daß bei meiner Versuchsanordnung das Radiumsalz, respektive der Innenraum des Wägegläschens, in welchem es sich befand, im Maximum nur 1° Temperaturdifferenz gegen das Gegengewicht zeigen würde, da niemals größere Gewichtsmengen als höchstens 1 *g* $RaCl_2$ zur Analyse verwendet wurden.

Um darüber Klarheit zu schaffen, habe ich direkte Temperaturmessungen ausgeführt. Ich verwendete hierzu Wägegläschen, in deren Hohlstopfen kurze Thermometer eingeschliffen waren. In eines der Wägegläschen brachte ich

---

[1] Durch Interpolation wurde zunächst aus den spez. Gewichten der Bromide der Erdalkalien für das spez. Gewicht des $RaBr_2$ der Wert 6 berechnet, jedoch nach Erscheinen der Untersuchung von Whytlaw-Gray und Ramsay der von diesen Forschern experimentell gefundene Wert 5·78 in Rechnung gesetzt.

[2] V. Hess, Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, *121*, Abt. IIa. (Juli 1912).

1060 *mg* frisch krystallisiertes und bei Rotglut in Bromwasserstoff getrocknetes $RaBr_2$ und in das andere das leere Gegengewichtsschiffchen. Die Thermometerkugel befand sich genau in der Mitte des Schiffchens und knapp über demselben.

Eine Stunde nach der Einfüllung des Salzes war Temperaturgleichgewicht eingetreten und das Thermometer über dem Radiumsalz zeigte, 17·4°, das andere 16·6°. Unter diesen Versuchsbedingungen, die den von mir bei der Atomgewichtsbestimmung eingehaltenen entsprachen, bewirkt also 1 *g* $RaBr_2$ im Wägegläschen eine Temperaturerhöhung von 0·8°.

Es frägt sich nun, wie weit hierdurch die Wägungsresultate beeinflußt werden können. Naturgemäß wird zunächst infolge der durch die Wärmeentwicklung bewirkten Luftausdehnung bei der Wägung des Radiumsalzes weniger Luft im Wägegläschen mitgewogen als bei der Wägung des leeren Schiffchens. Dabei will ich daran erinnern, daß die eingeriebenen Stopfen meiner Wägegläschen an der Schlifffläche mit einem feinen Einschnitt versehen sind, so daß niemals ein Über- oder Unterdruck in dem Wägeglas herrschen kann. Das durch die Temperaturerhöhung bewirkte Manko an Luftgewicht beträgt nun bei einem Volumen des Wägeglases von 6 cm^3 pro 1 *g* $RaBr_2$ zirka 0·03 *mg*, die zu dem Substanzgewichte zu addieren wären. Hierdurch wird bei allen Analysen das Atomgewicht um höchstens eine Einheit der zweiten Dezimale erhöht.

Weiter könnte die Wägung noch durch Luftströmungen, die von dem wärmeren Wägeglas ausgehen, beeinflußt werden, doch läßt sich der so bedingte Fehler nicht berechnen, jedenfalls könnte er aber in Anbetracht der geringen Temperaturdifferenz nur minimal sein.

Mit Sicherheit kann nur die erste Korrektur angebracht werden, die eine Erhöhung des Atomgewichtes um eine Einheit der zweiten Dezimale bewirkt.

Bei der später folgenden Zusammenstellung meiner Analysenresultate habe ich diese Korrektur nicht angebracht.

Herstellung und Reinigung der Reagenzien.

Wasser. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde noch zweimal destilliert, und zwar das erste Mal mit Per-

manganat zur Oxydation flüchtiger organischer Substanzen und das zweite Mal mit ein wenig Schwefelsäure. Es gelangten Kühler aus reinstem Blockzinn zur Verwendung und alle Gummiverbindungen wurden sorgfältig vermieden. Das Destillat wurde in gut gedämpften Jenakolben oder Quarzkolben gesammelt.

Salpetersäure. Reinste käufliche Saipetersäure wurde mittels Quarzkühlers destilliert; die ersten zwei Drittel des Destillates wurden verworfen und nur das dritte Drittel verwendet.

Silber. Es wurde dasselbe Silber wie zur Chloridanalyse verwendet. Die Darstellung desselben ist dort im Detail beschrieben. Hier sei nur das Wesentlichste wiederholt. Durch wiederholte Krystallisation gereinigtes Silbernitrat wurde mit reinstem Ammoniumformiat reduziert, das gut gewaschene und getrocknete Silber in Kalkschiffchen im Wasserstoffstrom geschmolzen, die Silberreguli mit Salpetersäure geätzt und bei 400° im Vakuum getrocknet.

Bromwasserstoffsäure. Zur Bereitung dieser Säure diente Brom, das durch Zersetzung von reinstem Natriumbromid und -bromat durch Schwefelsäure dargestellt worden war. Verwendet wurde Kahlbaum's garantiert reines Natriumbromid und -bromat. Das gewonnene Brom wurde in einer konzentrierten Lösung von Calciumbromid gelöst, das wiederum aus reinstem chlorfreien Marmormalk und dem frisch dargestellten Brom und Ammoniak hergestellt worden war. Aus dieser Lösung wurde das Brom abdestilliert und konnte somit als zuverlässig chlorfrei betrachtet werden.

Bromwasserstoff wurde nun durch Vereinigung der beiden Komponenten unter katalytischer Beschleunigung durch Platinasbest dargestellt. Der benötigte Wasserstoff wurde mit Hilfe des Apparates von Ruhstrat durch Elektrolyse einer konzentrierten Lösung von Natriumhydroxyd gewonnen, in vier mit geschmolzenem Ätzkali gefüllten Türmen getrocknet, durch eine mit Brom beschickte Gaswaschflasche und schließlich, mit Bromdampf gemischt, durch ein mit Platinasbest gefülltes und elektrisch auf Rotglut erhitztes Rohr geleitet, in welchem die Vereinigung erfolgte. Der gebildete Bromwasserstoff wurde in reinstem

eisgekühlten Wasser absorbiert und die Lösung, sobald sie nahezu die Konzentration der konstant siedenden Bromwasserstoffsäure erreicht hatte, mittels Quarzkühlers destilliert. Das Destillat war vollkommen farblos. Bei allen zu den angeführten Reaktionen angewandten Apparaten waren selbstverständlich alle Kautschukverbindungen vermieden bis auf die eine Verbindung zwischen Wasserstoffentwicklungs- und -trockenapparat.

Herstellung und Krystallisation des Radiumbromids.

Als Ausgangsmaterial standen mir zur Verfügung 917 *mg* Radiumchlorid vom Atomgewicht $Ra = 225 \cdot 95$. Dieses Salz, das mir seinerzeit zur Atomgewichtsbestimmung des Radiums durch Analyse des Chlorids gedient hatte, befand sich, als es wieder in Arbeit genommen wurde, seit zirka 6 Monaten in zwei Glasröhrchen, die durch eingeriebene Stopfen und aufgeschliffene Kappen mit Paraffinüberzug luftdicht abgeschlossen waren. Es erschien bei der Entnahme leicht grau gefärbt. Hier möchte ich darauf hinweisen, daß Radiumsalze, die nur bei zirka 200° oder darunter getrocknet wurden, ihre ursprünglich weiße Farbe nur wenig ändern, so daß sie selbst nach jahrelanger Aufbewahrung schwach gelblich oder schwach grau gefärbt erscheinen. Wird jedoch die Trocknung bei Rotglut bewirkt, so tritt schon nach 24 bis 48 Stunden direkt Schwarzfärbung auf. Ich hatte wiederholt Gelegenheit, dies zu beobachten. Wollte man die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens damit erklären, daß das bei 200° getrocknete Salz noch etwas Wasser zurückhalte, das erst bei Rotglut abgegeben wird, so könnte es sich höchstens um unmeßbare Spuren handeln, denn ich habe bei Analysen stets dieselben Atomgewichtswerte erhalten, ob ich nun bei 200° oder bei Rotglut trocknete oder das Salz in Bromwasserstoff schmolz.

Das Chlorid löste sich leicht und vollständig in Wasser, dem ein paar Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren. Es wurde durch mehrmaliges Abdampfen mit Bromwasserstoffsäure in Bromid verwandelt, wobei natürlich Spuren von Chlorid unangegriffen zurückbleiben konnten. Obwohl hierdurch das Analysenresultat nur minimal beeinflußt werden

kann, ist das Resultat der ersten Analyse doch nur als ein vorläufiges anzusehen, denn die Substanz konnte mechanisch durch Glasstaub von dem eingeriebenen Stopfen verunreinigt worden sein, Verunreinigungen, die durch eine Silberfällung und Filtration vollständig beseitigt wurden.

Das aus dem Chlorid durch Abdampfen mit Bromwasserstoffsäure erhaltene Bromid wurde zweimal krystallisiert und diente als Fraktion Nr. 1 zur vorläufigen Analyse, die nur den Zweck hatte, erstens einmal das Verhalten des Radiumbromids bei den verschiedenen Analysenoperationen, wie Schmelzen, Lösung und Fällung, zu studieren sowie auch noch etwa vorhandenes Chlor und eventuelle mechanische Verunreinigungen quantitativ zu entfernen.

Das nach dieser Analyse zurückbleibende Radiumnitrat wurde zunächst durch Fällung mit Bromwasserstoffsäure vom überschüssigen Silber befreit, das Filtrat auf dem Wasserbade vollständig zur Trockene gebracht und nun das Nitrat durch drei- bis viermaliges Abdampfen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Bromid verwandelt. Die nächste Aufgabe bestand nun darin, zu versuchen, ob es möglich ist, durch fortgesetzte systematische Krystallisation des Bromids eine weiter gehende Reinigung desselben zu erzielen. Die Krystallisation wurde in folgender Weise ausgeführt: das Salz wurde in Quarzschalen in der gerade nötigen Menge Wasser auf dem elektrischen Wasserbade gelöst, die Lösung mit zirka 3 cm^3 der konzentrierten Bromwasserstoffsäure versetzt und unter einem Schutztrichter soweit eingedampft, bis in der Wärme die ersten Krystalle anzuschießen begannen. Darauf wurde abkühlen gelassen und die Mutterlauge entweder durch Dekantation oder mittels einer Quarzpipette entfernt. Die Krystalle wurden mit reiner Bromwasserstoffsäure nachgewaschen und waren damit zu neuer Krystallisation vorbereitet.

Die Fraktion Nr. 1 lieferte nach fünf derartigen Krystallisationen die Fraktion Nr. 2; dieser Prozeß, neunmal wiederholt, gab Nr. 3; dieses, dreimal krystallisiert, Nr. 4. Die Fraktion Nr. 4 wurde nochmals krystallisiert und lieferte Nr. 5, dieses nach drei Krystallisationen Nr. 6, das schließlich, noch zweimal krystallisiert, Nr. 7 gab.

Das Ausgangsmaterial im Gewichte von zirka 1200 *mg* $RaBr_2$ wurde demnach im ganzen 25mal stets mit großen Mutterlaugen umkrystallisiert, wobei es auf 603 *mg* (Fraktion Nr. 7) zusammenschmolz. Es waren demnach 50% der Gesamtmenge des Materials in der Mutterlauge geblieben und dennoch wurde keine meßbare weitere Reinigung erzielt, denn, wie die später folgenden Analysenresultate zeigen, blieb das Atomgewicht trotz der zahlreichen Krystallisationen unverändert. Daraus ergibt sich mit zwingender Notwendigkeit der Schluß, daß durch oft wiederholte Krystallisationen des Radiumbromids kein reineres Präparat erhalten werden kann als durch Krystallisation des Chlorids. Enthält das von mir analysierte Radiumchlorid, das zu dem Atomgewichte $Ra = 225 \cdot 95$ führte, als Verunreinigung noch ein anderes Metallsalz, so kann dieses mittels des von mir und anderen beim Bromid angewandten Reinigungsverfahrens jedenfalls nicht in meßbarer Menge entfernt werden.

Die im Verlaufe der Krystallisationsreihe angesammelten Mutterlaugen wurden vereinigt und für sich durch zirka zehnmalige Krystallisation aufgearbeitet und ergaben die Fraktion »*M*« und eine Endmutterlauge von zirka 75 *mg*, die beiseite gelassen wurde.

Da im Verlaufe der zahlreichen Analysen, gelegentlich welcher die Radiumsalzlösung in Glaskolben gebracht werden mußte, etwas Alkali aus dem Glase aufgenommen worden sein konnte und keine Sicherheit dafür bestand, daß das Alkalibromid bei der Krystallisation aus verdünnter Bromwasserstoffsäure vollständig entfernt werde, so lag immerhin die Möglichkeit vor, daß das Radiumpräparat im Verlaufe der Untersuchung durch Alkalibromid verunreinigt wurde. Hierdurch könnte natürlich eine eventuell durch Entfernung des Bariums erzielte Reinigung vollständig kompensiert werden. Es handelte sich deshalb darum, das Radiumsalz einer Reinigung zu unterwerfen, die in zuverlässiger Weise die Möglichkeit bietet, das Alkali abzutrennen. Hierfür eignet sich nur die Fällung des Radiums als Sulfat und Extraktion des löslichen Alkalisalzes mit heißem Wasser. Diese Methode wurde auch angewendet.

Mit reinster Schwefelsäure wurde aus der Radiumbromidfraktion »*M*« das Radiumsulfat gefällt und durch oft wiederholte Dekantation mit heißem Wasser auf dem Wasserbade gewaschen. Das noch feuchte Salz wurde in ein großes Quarzschiffchen gebracht, zunächst bei zirka 300° im trockenen Luftstrom getrocknet und sodann in einem Quarzrohr in einem Strome von mit Tetrachlorkohlenstoffdampf beladenen Chlorwasserstoff auf hohe Rotglut erhitzt. Nach dieser Methode, die sich schon so oft zur Darstellung von Chloriden aus Oxyden und Sulfaten bewährt hat, erfolgt die Umwandlung vollkommen glatt und ohne jeglichen Verlust. Die Lösung des so erhaltenen Chlorids wurde viermal mit konzentriertem Bromwasserstoff abgedampft, das Bromid zweimal krystallisiert und als Fraktion »M_1« analysiert.

Fraktion M_1.

Gewicht des geschmolzenen $RaBr_2$ im Vakuum	Gewicht des geschmolzenen $AgBr$ im Vakuum	Atomgewicht von Ra, Ag 107·88
0·46304	0·45080	225·96

Nach diesem Analysenresultat erscheint die Annahme berechtigt, daß unter den eingehaltenen Arbeitsbedingungen eine Verunreinigung des Radiummaterials durch aus dem Glase aufgenommenes Alkali nicht stattfindet.

Die Fraktionen »M_1« und Nr. 7 wurden vereinigt zu Nr. 8 und nochmals analysiert.

Methoden der Analyse.

Die Analyse des Bromids wurde nach zwei Methoden ausgeführt, und zwar durch Bestimmung des Verhältnisses von Radiumbromid zu Silberbromid auf rein gravimetrischem Wege und durch Ermittlung des Verhältnisses von Radiumbromid zu Silber mittels gravimetrischer Titration.

Vorbereitung der Substanz zur Analyse.

Vor jeder Analyse wurde das Radiumbromid frisch krystallisiert, die Krystalle mit reiner konzentrierter Bromwasser-

stoffsäure gewaschen und dann noch feucht in das gewogene Platinschiffchen gebracht. Zunächst wurde das Salz im trockenen Luftstrom bei zirka 150° getrocknet, um schließlich im Bromwasserstoff geschmolzen zu werden. Auch hier erschien es als das sicherste, nur geschmolzenes Bromid zur Analyse zu verwenden, denn nur so konnte man sicher sein, daß jede Spur Wasser entfernt worden ist, und weiter ist das geschmolzene Salz wegen der kleineren Oberfläche gewiß weniger zersetzlich als das schwammig-poröse Produkt, das man bei der Entwässerung des krystallwasserhaltigen Bromids erhält.

Zur Ausführung der Schmelzung des Bromids diente wieder der Richards'sche Einfüllapparat mit Quarzrohr, der es ermöglicht, die Substanz in einem Strome von trockener Luft, Stickstoff oder Bromwasserstoff zu erhitzen und das Platinschiffchen samt Substanz endlich in seinem Wägegläschen einzuschließen, ohne es an die Außenluft zu bringen. Dieser Apparat und seine Verwendung wurden schon gelegentlich der Chloridanalyse näher beschrieben und ich will nur das Wesentlichste, soweit es zur Beurteitung der ausgeführten Operationen notwendig ist, wiederholen. Die benötigte Luft, geliefert von einer Wasserdruckpumpe, wurde zunächst mit alkalischem Permanganat gewaschen, dann mit frisch geschmolzenem Ätzkali und endlich mit Phosphorpentoxyd getrocknet, das im Sauerstoffstrom sublimiert, also zuverlässig von flüchtigen Phosphorverbindungen befreit worden war. Stickstoff, in üblicher Weise durch Überleiten von mit Ammoniakdämpfen gesättigter Luft über glühendes Kupfer dargestellt, wurde zur Absorption des überschüssigen Ammoniaks durch 50prozentige Schwefelsäure und zur Entfernung des stets vorhandenen Sauerstoffs und Wasserstoffs durch ein auf Rotglut erhitztes Glasrohr geleitet, das zur Hälfte mit Kupfer und zur anderen Hälfte mit Kupferoxyd gefüllt war. Dieser Teil des Apparates ist wesentlich, denn enthält der Stickstoff etwas Wasserstoff, so findet in Gegenwart des Radiumsalzes schon unterhalb Rotglut Bildung von Ammoniak und Zersetzung des Radiumsalzes unter Abgabe von Halogen statt. Der so gereinigte Stickstoff wurde mit Schwefelsäure in mit Glaskugeln gefüllten Türmen und mittels Phosphorpentoxyds getrocknet.

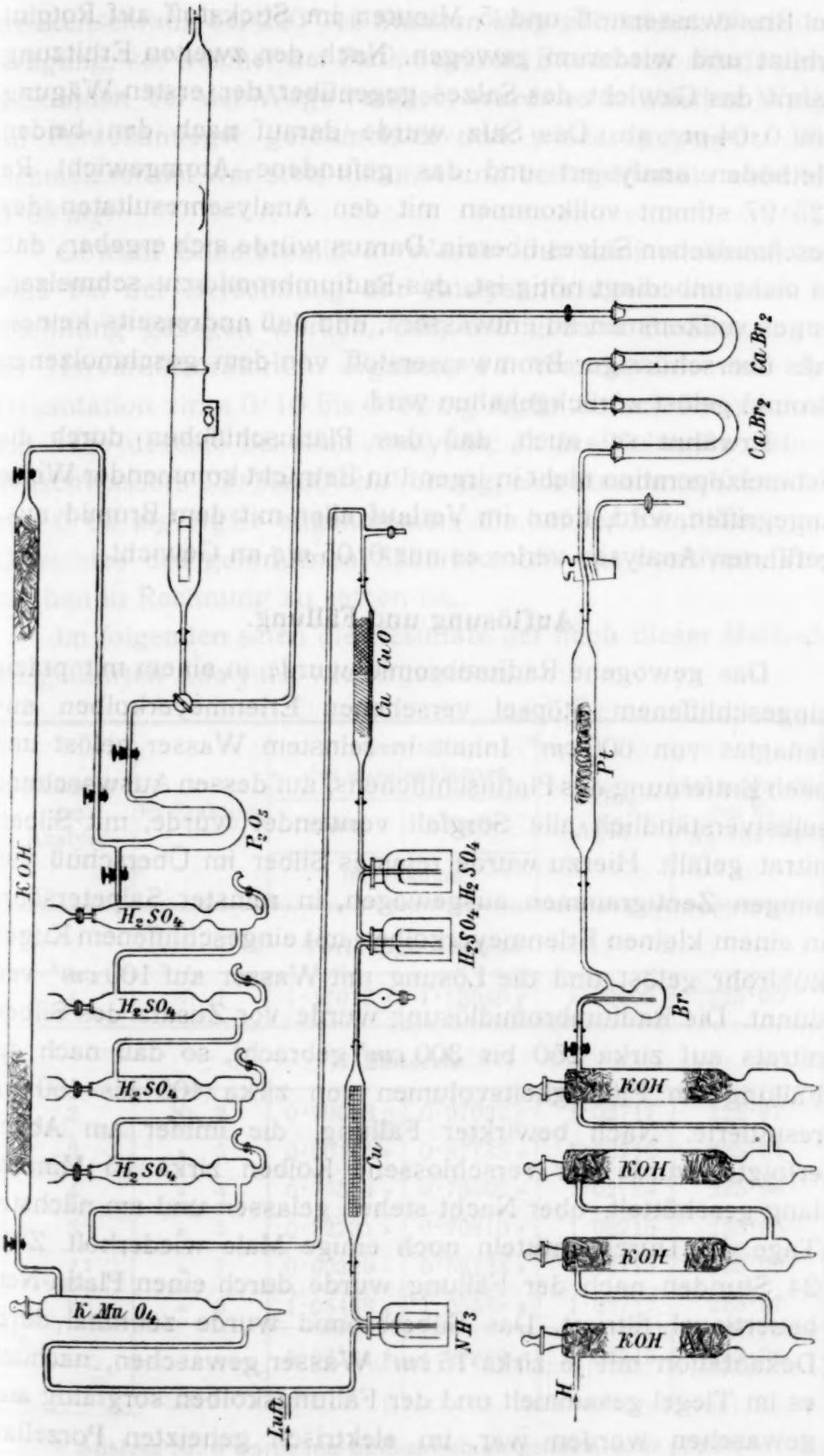
Der Bromwasserstoff wurde, wie schon oben näher beschrieben, aus Wasserstoff und Brom dargestellt und nach dem Verlassen des mit Platinasbest beschickten Reaktionsrohres durch zwei mit geschmolzenem Calciumbromid gefüllte U-Röhren zum Zweck intensiver Trocknung geleitet.

Alle drei Trockenapparate liefen in einem Dreiweghahn zusammen, an welchem mittels eines langen Glasschliffes der Einfüllapparat angeschlossen war. Alle Teile des sehr umfangreichen Apparates, der durch die beigegebene Zeichnung veranschaulicht wird, waren entweder direkt aneinander geschmolzen oder die Verbindungen wurden dort, wo eine wiederholte Auswechslung notwendig war, durch lange, präzis schließende Glasschliffe hergestellt.

Sobald das Bromid im Luftstrom getrocknet war, wurde die Luft zunächst durch reinen Stickstoff und dieser durch Bromwasserstoff verdrängt. Erst jetzt wurde die Temperatur ziemlich rasch bis zur Gelbglut gesteigert. War das Salz vollkommen klar geschmolzen, so wurde, da die Erhitzung auf elektrischem Wege mittels eines »Nichrombandes« erfolgte, durch Einschalten von Widerstand die Temperatur auf Rotglut erniedrigt und nun noch zirka 10 Minuten lang im Stickstoff erhitzt, damit sicher kein Halogenwasserstoff an dem geschmolzenen Salz und dem Platinschiffchen haften bleibe. Sodann wurde die Heizung abgestellt, im Stickstoff vollständig abkühlen gelassen, dieser durch Luft verdrängt und schließlich das Schiffchen in sein Wägeglas geschoben und dieses verschlossen. Erst dann wurde das Wägeglas in einen Exsikkator gebracht und vor der Wägung mindestens eine Stunde lang bei der Wage belassen.

Es erschien mir wesentlich, zu prüfen, ob nicht von dem geschmolzenen Radiumbromid Bromwasserstoff gelöst werde, wodurch bei der Analyse zuviel Silberbromid erhalten würde, was eine Erniedrigung des Atomgewichtes zur Folge hätte, und ob andrerseits durch die Erhitzung des Bromids im reinen Stickstoff nicht etwa eine partielle Zersetzung bewirkt werde, die wieder ein erhöhtes Atomgewicht vortäuschen würde.

Die Fraktion Nr. 7 wurde deshalb zunächst bei 150 bis 200° im Luftstrom getrocknet und gewogen, sodann 30 Minuten


KOH
H_2SO_4
H_2SO_4
H_2SO_4
H_2SO_4
P_2O_5
$KMnO_4$
Luft
Cu
CuO
Cu
H_2SO_4
H_2SO_4
NH_3
$CaBr_2$
$CaBr_2$
Pt
Br
KOH
KOH
KOH
KOH
H

im Bromwasserstoff und 5 Minuten im Stickstoff auf Rotglut erhitzt und wiederum gewogen. Nach der zweiten Erhitzung nahm das Gewicht des Salzes gegenüber der ersten Wägung um 0·04 *mg* ab. Das Salz wurde darauf nach den beiden Methoden analysiert und das gefundene Atomgewicht Ra 225·97 stimmt vollkommen mit den Analysenresultaten des geschmolzenen Salzes überein. Daraus würde sich ergeben, daß es nicht unbedingt nötig ist, das Radiumbromid zu schmelzen, um es vollkommen zu entwässern, und daß andrerseits keinesfalls überschüssiger Bromwasserstoff von dem geschmolzenen Bromid gelöst zurückgehalten wird.

Erwähnt sei auch, daß das Platinschiffchen durch die Schmelzoperation nicht in irgend in Betracht kommender Weise angegriffen wird, denn im Verlauf aller mit dem Bromid ausgeführten Analysen verlor es nur 0·05 *mg* an Gewicht.

Auflösung und Fällung.

Das gewogene Radiumbromid wurde in einem mit präzis eingeschliffenem Stöpsel versehenen Erlenmeyerkolben aus Jenaglas von 600 cm^3 Inhalt in reinstem Wasser gelöst und nach Entfernung des Platinschiffchens, auf dessen Auswaschung selbstverständlich alle Sorgfalt verwendet wurde, mit Silbernitrat gefällt. Hierzu wurde reinstes Silber im Überschuß von einigen Zentigrammen ausgewogen, in reinster Salpetersäure in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Kugelkühlrohr gelöst und die Lösung mit Wasser auf 100 cm^3 verdünnt. Die Radiumbromidlösung wurde vor Zusatz des Silbernitrats auf zirka 250 bis 300 cm^3 gebracht, so daß nach der Fällung ein Flüssigkeitsvolumen von zirka 400 bis 450 cm^3 resultierte. Nach bewirkter Fällung, die immer am Abend erfolgte, wurde der verschlossene Kolben zirka 15 Minuten lang geschüttelt, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tage das Durchschütteln noch einige Male wiederholt. Zirka 24 Stunden nach der Fällung wurde durch einen Platin-Neubauertiegel filtriert. Das Silberbromid wurde zehnmal durch Dekantation mit je zirka 15 cm^3 Wasser gewaschen, nachdem es im Tiegel gesammelt und der Fällungskolben sorgfältig ausgewaschen worden war, im elektrisch geheizten Porzellan-

trockenschrank bei 220° 16 Stunden lang getrocknet. Nach der Wägung, vor welcher der Platintiegel im Exsikkator mindestens 2 Stunden bei der Wage verblieb, wurde es in üblicher Weise im Porzellantiegel geschmolzen und wieder gewogen. Der Schmelzverlust war stets minimal und betrug niemals mehr als 0·05 *mg*.

Obwohl Silberbromid in Wasser nur minimal löslich ist, muß bei der Berechnung der Analysenresultate dennoch in Rechnung gezogen werden, daß, wie genaue Bestimmungen im Harvardlaboratorium ergaben, 1 *l* Waschwasser bei der Dekantation zirka 0·10 bis 0·12 *mg* AgBr aufzulösen vermag. Ich habe deshalb bei allen Analysen, da das Volumen meines Waschwassers 250 bis 300 cm^3 betrug, eine konstante Korrektur von 0·03 *mg* AgBr angenommen, die bei der Ermittlung des Gewichtes des gefundenen Silberbromids mit positivem Vorzeichen in Rechnung zu setzen ist.

Im folgenden seien die Resultate der nach dieser Methode ausgeführten Analysen wiedergegeben.

Nummer der Analyse	Ra-Fraktion	Gewicht des geschmolzenen im Vakuum		$\frac{RaBr_2}{AgBr}$	Atomgewicht des Ra, Ag 107·88
		$RaBr_2$	AgBr		
Vorläufige Analyse					
1	Nr. 1	1·17016 *g*	1·13940 *g*	1·02699	225·90
Endserie					
2	Nr. 2	0·99658 *g*	0·97022 *g*	1·02717	225·97
3	» 3	0·90111 »	0·87733 »	1·02710	225·94
4	» 4	0·75504 »	0·73502 »	1·02724	225·98
5	» 5	0·72731 »	0·70810 »	1·02715	225·95
7[1]	» 7	0·60329 »	0·58734 »	1·02715	225·96
8	» 8	1·08458 »	1·05588 »	1·02717	225·97
		5·06791 *g*	4·93389 *g*	1·02716	225·96

[1] Analyse Nr. 6 wurde nur titrimetrisch ausgeführt, siehe p. 299.

Aus diesen sechs Analysen des Radiumbromids ergibt sich als Mittelwert für das Atomgewicht des Radiums die Zahl Ra = 225·96 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0·01, in vollkommener Übereinstimmung mit dem bei der Analyse des Chlorids ermittelten Atomgewichtswert. Der »mittlere Fehler« entspricht demnach 1 Teil in 40.000 Teilen des Radiumbromids.

Bestimmung des Verhältnisses von Radiumbromid zu Silber.

Zur Ermittlung dieses Verhältnisses wurde das Radiumbromid, wie vorstehend beschrieben, zur Analyse vorbereitet, d. h. geschmolzen, gewogen und gelöst. Das zur Ausfällung des Halogens benötigte Silber wurde auf Grund des Atomgewichtes Ra = 225·95 berechnet, genau mittels Gegengewichtes ausgewogen und in üblicher Weise in Salpetersäure gelöst. Die Fällung, wie überhaupt alle Operationen mit den Silberniederschlägen, wurde in der Dunkelkammer bei gelbem Licht vorgenommen. Als die gesamte Silberlösung, die vorher auf 100 cm^3 verdünnt worden war, zugesetzt war, wurde der verschlossene Kolben zirka 15 bis 20 Minuten lang gut durchgeschüttelt und sodann über Nacht ruhig stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde wiederum einige Male je ein paar Minuten lang geschüttelt, schließlich der Niederschlag absitzen gelassen und, nachdem die Lösung vollkommen klar geworden war, mit Hilfe des Nephelometers der Überschuß von Silber oder Brom bestimmt. Die erste Probe wurde immer zirka 15 Stunden nach der Fällung entnommen. Nach den beim Radiumchlorid gemachten Erfahrungen erschien es nicht ratsam, das Silberhalogenid allzu lange mit der Radiumlösung in Berührung zu lassen, da die beim Chlorid schon nach zirka 24 Stunden beginnende Violettfärbung des Silbersalzes auf eine beginnende Zersetzung hindeutet. Das Silberbromid erwies sich in dieser Beziehung beständiger, denn selbst nach 48stündigem Verweilen in der Radiumlösung erschien es noch ganz unverändert. Mit Hilfe des Nephelometers ließ sich der Endpunkt der Reaktion ganz scharf feststellen und ich konnte mit Sicherheit die verbrauchte Silbermenge bis auf 0·02 bis

0·03 *mg* ermitteln. Die Bestimmung des Endpunktes der Reaktion erfolgte stets von beiden Seiten, indem mit Bromwasserstoff oder Silber aus Standardlösungen (0·1 : 1000) übertitriert und mit dem engegengesetzten Reagens wieder zurücktitriert wurde.

Folgende Resultate wurden nach dieser Methode erhalten.

Nummer der Analyse	Ra-Fraktion	Gewicht des geschmolzenen im Vakuum		$\frac{RaBr_2}{AgBr}$	Atomgewicht des Ra, Ag 107·88
		$RaBr_2$	AgBr		
6	Nr. 6	0·68496 *g*	0·38306 *g*	1·78813	235·97
7 *a*	8	0·60329 »	0·33739 »	1·78811	225·97
		1·28825 *g*	0·72045 *g*	1·78812	225·97

Aus diesen zwei Analysen ergibt sich das Atomgewicht des Radiums zu Ra = 225·97. Dieser Wert stimmt mit dem nach der gravimetrischen Methode gefundenen innerhalb des dort gegebenen Versuchsfehlers vollständig überein.

Der bei der Analyse des Radiumchlorids ermittelte Atomgewichtswert für Radium findet demnach in den Resultaten der Bromidanalyse seine Bestätigung.

Während sich die vorliegende Untersuchung in den Anfangsstadien befand, erschien eine Mitteilung von R. Whytlaw-Gray und Sir W. Ramsay[1] über eine von ihnen ausgeführte Neubestimmung des Atomgewichtes des Radiums, die ihnen als Mittel von fünf Analysen den Wert Ra = 226·36 ergab, der um 0·41, mithin recht erheblich höher ist als der von mir gefundene.

Da die Desintegrationstheorie für das Atomgewicht des Radiums den Wert Ra = 227 verlangt, falls Blei wirklich das letzte

[1] Whytlaw-Gray und W. Ramsay, Proc. roy. soc. *86*, A, 270 (1912); Zeitschr. f. phys. Ch., *80*, 257 (1912); Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik, *9*, 488 (1912).

Zerfallsprodukt des Radiums ist, so erscheint es nur natürlich, daß jede neu ermittelte Atomgewichtszahl des Radiums, die dem verlangten Werte näher kommt, allgemein größerem Vertrauen begegnen wird als Zahlen, die heute mit der Theorie nur schwer oder gar nicht in Einklang zu bringen sind. Nachdem nun dieses Schicksal meinen Atomgewichtswert trifft, der um eine ganze Einheit von dem theoretisch berechneten abweicht, so war es nur natürlich, daß ich die Untersuchung von Whytlaw-Gray und Ramsay einer genauen Überprüfung sowohl auf experimentellem wie auf mathematischem Wege unterzog.

Die beiden Forscher besprechen in der Einleitung zu ihrer Mitteilung auch meine Analyse des Radiumchlorids und da möchte ich zunächst einen Irrtum aufklären, dessen Entstehung mir eigentlich nicht recht klar ist. Sie sagen, ich hätte im Verlaufe meiner Atomgewichtsbestimmung zwei Analysen in der Weise ausgeführt, daß ich das gefällte Chlorsilber zu Metall reduzierte und dieses wog. Es ist mir natürlich nie in den Sinn gekommen, diese Methode anzuwenden, ich habe vielmehr nach der schon von Stas gebrauchten und von T. W. Richards durch Einführung des Nephelometers so vervollkommneten Methode der gravimetrischen Titration gearbeitet, die ich nota bene in meiner Abhandlung in allen Details genau beschrieb. Des weiteren bezweifeln sie die Reinheit meiner Radiumpräparate, indem sie der Meinung Ausdruck verleihen, daß es unmöglich sei, durch Krystallisation des Radiumchlorids das Barium vollständig zu entfernen. Sie glauben, diesem Ziele durch Krystallisation des Bromids näher gekommen zu sein, und betrachten deshalb meine Atomgewichtszahl als einen Mindestwert.

Bei ihrer Untersuchung benutzen sie als Ausgangsmaterial ein zirka 70prozentiges Radium-Bariumbromid, das sie durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus verdünnter Bromwasserstoffsäure reinigen, den Fortgang der Reinigung durch Atomgewichtsbestimmungen kontrollierend. Die Krystallisationen führen sie in Serien aus, von denen jede fünf Einzelkrystallisationen der Kopffraktion umfaßt. Nach acht solchen Serien, mithin 40 Einzelkrystallisationen der Kopffraktion wurde letztere noch viermal aus verdünnter Bromwasserstoffsäure

krystallisiert und eine Probe hiervon analysiert. Das Atomgewicht des Radiums ergab sich zu 225·48 (Probe Nr. 3), nach drei weiteren Krystallisationen (Probe Nr. 4) zu 225·90, bis schließlich noch zweimalige Wiederholung der Krystallisation (Probe Nr. 6) zu dem höchsten erreichten Werte 226·40 führte. Auffallend daran ist, daß bei einem so reinen Präparat, wie es die Probe Nr. 4 ist, bloß zwei Krystallisationen genügen, um eine Steigerung des Atomgewichtes um eine halbe Einheit herbeizuführen. Ein so rasches Ansteigen des Atomgewichtes konnte ich gelegentlich meiner früheren Untersuchung nur bei minder reinen Präparaten beobachten.

Zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmung wenden Whytlaw-Gray und W. Ramsay eine originelle Analysenmethode an, darin bestehend, daß Radiumbromid durch Erhitzen im Chlorwasserstoff in Chlorid umgewandelt und aus der Gewichtsdifferenz der beiden Salze das Atomgewicht berechnet wird. Gegen die gebräuchlichen Methoden der Halogenbestimmung erheben sie den Vorwurf, daß hierbei die gewogene Substanz aus einem Gefäß in ein anderes übertragen werden müsse und daß weiters Reagenzien in Verwendung kommen, die, weil in Lösung gearbeitet wird, leicht adsorbiert werden können. Dem möchte ich nur entgegenhalten, daß die von mir angewandten Methoden der Halogenbestimmung von Stas und besonders in neuerer Zeit von T.W. Richards in allen Details, speziell was Okklusion und Adsorption betrifft, derart vollkommen ausgearbeitet sind, daß sie wohl kaum mehr irgendeine Fehlerquelle besitzen, der man bei der Ausführung nicht durch angewandte Vorsichtsmaßregeln begegnen könnte. Ich erinnere daran, daß nach diesen Methoden die fundamentalen Atomgewichte der Alkali- und Erdalkalimetalle, der Halogene, des Silbers etc. bestimmt worden sind. Ohne weiteres gebe ich aber zu, daß eine Methode, die Ramsay's Forderung entspricht, die es also unnötig macht, die Substanz nach der Wägung in andere Gefäße zu übertragen und sie mit anderen als gasförmigen Reagenzien in Berührung zu bringen, unbedingt vorzuziehen wäre, nur müßte sie vorher in allen Details überprüft und ihre Zuverlässigkeit zweifellos erwiesen sein.

Möglicherweise genügt die von Whytlaw-Gray und Ramsay angewandte Methode allen gestellten Anforderungen, wenn sie auch noch nicht in den Details auf ihre Zuverlässigkeit überprüft ist. Ich habe, wie ich später näher ausführe, zwei Analysen meines Radiumsalzes nach dieser Methode ausgeführt und gelangte zu befriedigenden Resultaten, die meinen auf anderem Wege ermittelten Atomgewichtswert voll bestätigen.

Die genannten Forscher teilen nun fünf Analysen ihres reinsten Radiumpräparates mit, von denen die ersten vier mit ein und derselben Substanzmenge ausgeführt wurden, und zwar in der Weise, daß zwischen je zwei Analysen die Substanz aus dem Tiegel, in welchem die Umwandlung vorgenommen wurde, in eine Quarzschale umgeleert und, nachdem der Tiegel gereinigt und gewogen worden war, wiederum in denselben zurückgebracht wurde. Die Resultate dieser vier Analysen geben je nach ihrer Übereinstimmung ein Maß für die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode. Erst nach der vierten Analyse wurde die Substanz frisch krystallisiert, da sie möglicherweise im Verlaufe der Analysen durch Staub verunreinigt worden sein konnte.

Da sie nur mit zirka 2 bis 3 *mg* Substanz arbeiten, so benutzen sie die Mikrowage von Steele und Grant,[1] die es ermöglicht, Milligramme bis auf die fünfte Dezimale zu wägen. Bei dieser Wage erfolgt die Grobeinstellung durch die Quarzgewichte und die Feineinstellung mit Hilfe einer geschlossenen Quarzhohlkugel, die je nach dem im Wagkasten herrschenden Druck einen bestimmten Auftrieb erfährt, wodurch es ermöglicht wird, die Wage durch Variierung des Druckes ins Gleichgewicht zu bringen.

Folgende Analysenresultate werden mitgeteilt.

---

[1] Steele und Grant, Proc. roy. soc., *82* (A), 580.

Wahres Gewicht in Milligramm	Gewichtsdifferenz $RaBr_2 - RaCl_2$	Atomgewicht von Ra	
		Whytlaw-Gray und Ramsay	richtiger Wert
Nr. 6*a* $\begin{cases} RaBr_2\ 2{\cdot}85262 \\ RaCl_2\ 2{\cdot}19586 \end{cases}$	0·65676	226·40	226·38
Nr. 6*b* $\begin{cases} RaBr_2\ 2{\cdot}76084 \\ RaCl_2\ 2{\cdot}12492 \end{cases}$	0·63592	226·25	226·20
Nr. 6*c* $\begin{cases} RaBr_2\ 2{\cdot}61099 \\ RaCl_2\ 2{\cdot}00988 \end{cases}$	0·60110	226·35	226·39
Nr. 6*d* $\begin{cases} RaBr_2\ 2{\cdot}43281 \\ RaCl_2\ 1{\cdot}87275 \end{cases}$	0·56006	226·35	226·41
Nr. 7 $\begin{cases} RaBr_2\ 2{\cdot}36062 \\ RaCl_2\ 1{\cdot}81711 \end{cases}$	0·54351	226·45	226·36
Mittel....	—	226·36	226·35

Die von Whytlaw-Gray und Ramsay mitgeteilten Atomgewichtswerte sind etwas ungenau berechnet, denn bei Nachrechnung der Analysen mit Hilfe von Logarithmen oder der Rechenmaschine finde ich die in der letzten Zahlenkolonne angeführten Werte.

Aber auch diese Zahlen sind unrichtig, da den beiden Forschern bei der Berechnung der »wahren Gewichte« der Radiumsalze ein konstanter Fehler unterlaufen ist, indem sie die in üblicher Weise berechnete Vakuumkorrektur bei der Reduktion ihrer Wägungen auf das Vakuum mit falschem Vorzeichen in Rechnung bringen. Da mit Quarzgewichten vom spezifischen Gewicht 2·197 die spezifisch schwereren Radiumsalze (spezifisches Gewicht 4·91, respektive 5·78) gewogen werden, so ist es natürlich, daß die unter Beziehung auf das spezifische Gewicht der Quarzgewichte berechnete Vakuumkorrektur von dem abgelesenen Gewichte subtrahiert werden muß und nicht hierzu addiert werden darf, wie Whytlaw-Gray und Ramsay es tun. Eine einfache Überlegung zeigt, daß an dieser Tatsache auch die spezielle, von ihnen angewandte Wägungsart nichts ändert.

Da bei allen Analysen die berechneten Vakuumkorrekturen mitgeteilt werden, so ist es möglich, eine Umrechnung der Analysen vorzunehmen, und es ergeben sich dann folgende Resultate:

Wahres Gewicht in Milligramm		Differenz	Atomgewicht des Ra
Nr. 6*a*	$RaBr_2$ 2·85238 $RaCl_2$ 2·19536	0·65702	226·20
Nr. 6*b*	$RaBr_2$ 2·76046 $RaCl_2$ 2·12422	0·63624	225·95
Nr. 6*c*	$RaBr_2$ 2·61007 $RaCl_2$ 2·00922	0·60085	226·42
Nr. 6*d*	$RaBr_2$ 2·43259 $RaCl_2$ 1·87213	0·56046	226·11
Nr. 7	$RaBr_2$ 2·35986 $RaCl_2$ 1·81687	0·54299	226·61
	Mittel....	—	226·26

Als Mittelwert dieser Analysen ergibt sich das Atomgewicht Ra = 226·26 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ±0·21. Die maximale Differenz der extremen Werte 225·95 und 226·61 beträgt 0·66, also mehr als eine halbe Einheit. Selbst die vier ersten Analysen, ausgeführt mit ein und derselben Substanzprobe, die also, Zuverlässigkeit der Wage und der Analysenmethode vorausgesetzt, vollkommen übereinstimmende Resultate hätten liefern müssen, weisen Differenzen bis zu 0·47 auf. Nehmen wir das Mittel dieser vier Analysen Ra = 226·17, so zeigt die fünfte Analyse eine plötzliche Erhöhung des Atomgewichtes um nahezu eine halbe Einheit, nämlich um 0·44. Da nun die Substanz vor dieser Analyse krystallisiert wurde, so könnte man versucht sein, den sprunghaften Anstieg des Atomgewichtes auf Kosten einer erzielten Reinigung zu setzen. Dies ist jedoch höchst unwahrscheinlich, denn die Erhöhung des Atomgewichtes um 0·44 beweist nichts, da, wie schon oben

gezeigt, bei der angewandten Analysenmethode solche und größere Differenzen in den Resultaten auftreten. Auch ist es bei einem sehr reinen Radiumsalz ausgeschlossen, daß durch eine einzige Krystallisation, bei welcher nur 3% der Substanzmenge in der Mutterlauge bleiben, eine so weitgehende Reinigung erzielt würde, daß das Atomgewicht um fast eine halbe Einheit erhöht werden könnte.

Zur experimentellen Überprüfung dieser Methode habe ich zwei Bestimmungen nach derselben ausgeführt. Hierzu diente mir dieselbe Versuchsanordnung, wie ich sie zum Schmelzen des Bromids verwendet habe, d. h. der Richardssche Einfüllapparat mit Quarzrohr, dessen Weichglasteil mittels eines Dreiweghahnes mit den Trockenapparaten für Luft, Stickstoff und Chlorwasserstoff, respektive Bromwasserstoff verbunden werden konnte.

Das frisch krystallisierte Bromid wurde in einem Quarzschiffchen im Heizrohr des Einfüllapparates zunächst bei 150° im Luftstrom getrocknet, sodann eine halbe Stunde lang im trockenen Bromwasserstoff und schließlich noch 10 Minuten im reinsten Stickstoff auf helle Rotglut erhitzt. Die Abkühlung wurde gleichfalls im Stickstoff bewirkt und erst, wenn Zimmertemperatur erreicht war, wurde dieser durch Luft verdrängt und das Quarzschiffchen in sein Wägeglas, das ja nunmehr auch mit trockener Luft gefüllt war, geschoben, ohne die Substanz auch nur einen Moment an die Außenluft zu bringen.

Die Wägung erfolgte natürlich wieder mit Gegengewicht, das aus Quarzschiffchen und Wägeglas bestand, in denselben Dimensionen und von gleichem Gewichte wie die Originalapparate.

Das gewogene Bromid wurde wieder in das Quarzrohr des Einfüllapparates zurückgebracht, der Bromwasserstoffapparat gegen einen solchen zur Entwicklung und Trocknung von Chlorwasserstoff ausgetauscht, was sich mit Hilfe eines geeignet angebrachten Schliffes leicht bewerkstelligen ließ, und nun das Salz 2 Stunden lang auf helle Rotglut in einem Strome von reinem und trockenem Chlorwasserstoff erhitzt. Diese Zeit genügte, wie auch schon Whytlaw-Gray und Ramsay an-

geben, zur vollständigen Umwandlung des Bromids in Chlorid. Der Chlorwasserstoff wurde aus konzentrierter Salzsäure durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure erzeugt und mit Hilfe der letztgenannten Säure in vier mit Glaskugeln gefüllten Türmen getrocknet. Um den Chlorwasserstoff vollständig zu verdrängen, wurde das Präparat noch zirka 10 Minuten im reinen Stickstoff auf Rotglut erhitzt. Die Abkühlung und Einfüllung in das Wägeglas erfolgte, wie oben beim Bromid beschrieben.

Aus der Gewichtsdifferenz der beiden Radiumsalze wurde nach dem Vorgange von Whytlaw-Gray und Ramsay das Atomgewicht des Radiums berechnet. Zu dem ersten Versuche wurden nur zirka 130 *mg* $RaBr_2$ verwendet, denn dieser Versuch hatte eigentlich nur den Zweck, zu untersuchen, ob es gelingt, in der angegebenen Weise auch größere Mengen von Bromid in Chlorid zu verwandeln. Diese Menge ist aber zu klein, um bei der Empfindlichkeit meiner Wage, die mir nur eine Genauigkeit von zirka 0·01 *mg* garantiert, zuverlässige Werte liefern zu können. Eine Gewichtsdifferenz von 0·01 *mg* bewirkt hier schon eine Änderung des Atomgewichtes um 0·12. Deshalb verwendete ich für den zweiten Versuch fast 1000 *mg* $RaBr_2$, wodurch, gleiche Wägungsgenauigkeit vorausgesetzt, der Fehler im Atomgewicht in die nächste Dezimale hinausgerückt wurde.

Die Bestimmungen gaben folgende Resultate:

Gewicht des $RaBr_2$ im Vakuum	Gewicht des $RaCl_2$ im Vakuum	Gewichtsdifferenz	Atomgewicht des Ra, Br = 79·916, Cl = 35·457
0·12885 *g*	0·09915 *g*	0·02970	225·93
0·93192 »	0·71712 »	0·21480	225·94

Auch diese Methode gibt für das Atomgewicht des Radiums einen Wert, der das von mir nach anderen Analysenmethoden ermittelte Atomgewicht für Ra = 225·97 bestätigt.

Diese Versuche zeigen, daß es möglich ist, auch größere Mengen von Radiumbromid durch Erhitzen im Chlorwasserstoff-

strom quantitativ in Chlorid überzuführen. Es ist jedoch für das Gelingen des Versuches wesentlich, daß der Stickstoff von jeder Spur Wasserstoff befreit wird, denn sonst erfolgt, wie ich schon an einer anderen Stelle hervorhob, unfehlbar Zersetzung des Radiumsalzes unter Abgabe von Halogen. Whytlaw-Gray und Ramsay gewinnen ihren Stickstoff nach der üblichen Methode, indem sie ein Gemisch von Luft und Ammoniak über glühendes Kupfer leiten. Dem so dargestellten Stickstoff ist stets etwas Sauerstoff und namentlich Wasserstoff beigemischt. Sie befreien den in Gasometern angesammelten Stickstoff von Sauerstoff, indem sie ihn über glühendes Kupfer leiten, wobei natürlich auch ein Teil des Wasserstoffs durch das gebildete Kupferoxyd verbrannt wird. Nun ist letzteres Gas aber stets im Überschusse vorhanden, was daraus hervorgeht, daß das Kupfer nach dem Versuche stets blank reduziert ist, weshalb es unerläßlich ist, hinter das Kupfer noch Kupferoxyd zu schalten, das gleichfalls auf Rotglut erhitzt wird. Da die beiden englischen Forscher diese Vorsichtsmaßregel unterließen, ist es höchst wahrscheinlich, daß ihr angeblich reiner Stickstoff noch Wasserstoff enthalten hat, durch welchen die Radiumsalze bei der Erhitzung auf Rotglut eine Zersetzung unter Gewichtsverlust erfahren müßten, was wiederum eine Erhöhung des Atomgewichtes zur Folge hätte. Auch die starken Schwankungen in den Atomgewichtswerten würden dadurch vielleicht ihre Erklärung finden, da die Zersetzung je nach den momentanen Versuchsbedingungen verschieden weit fortgeschritten sein kann.

Atomgewicht des Radiums.

Die frühere Mitteilung über die Analyse des Radiumchlorids und die vorliegende enthalten vier mit moderner Genauigkeit bestimmte Verhältnisse, die das Atomgewicht des Radiums so sicher festlegen, als es bei dem momentanen Stande unserer Kenntnisse möglich ist.

Für das Atomgewicht des Radiums ergeben sich die folgenden Werte:

Aus dem Verhältnis von Radiumchlorid zu Silberchlorid	Ra = 225·95
» » » » Radiumchlorid zu Silber	Ra = 225·955
» » » » Radiumbromid zu Silberbromid	Ra = 225·96
» » » » Radiumbromid zu Silber	Ra = 225·97
Mittleres Atomgewicht von Radium für Ag = 107·88	**Ra = 225·96**

Bei diesen Zahlen wurde die Korrektur für die durch die Wärmeentwicklung des Radiums bedingte Temperaturerhöhung nicht berücksichtigt. Setzt man diese Korrektur in Rechnung, so erhöht sich, wie schon im Anfange dieser Mitteilung besprochen, der Atomgewichtswert um eine Einheit in der zweiten Dezimale, d. h. bis auf **Ra = 225·97.**

Es erübrigt noch ein abschließender Vergleich dieses neuen Atomgewichtswertes mit den von anderen Seiten ermittelten Zahlen. Die erste Bestimmung stammt von Frau M. Curie[1] und ergibt als Mittel von drei Bestimmungen den Wert Ra = 226·34 mit einem »mittleren Fehler« von ±0·12, wobei aber Frau Curie nur eine Genauigkeit von ±0·5 für ihre Analysenresultate in Anspruch nimmt. Ein zweiter Wert wird von T. E. Thorpe[2] mitgeteilt, und zwar Ra = 226·7 als Mittel von drei Analysen, deren extreme Resultate um zwei volle Einheiten auseinander liegen, so daß die gegebene Atomgewichtszahl mit einem »mittleren Fehler« von ±1·00 behaftet ist. Die in jüngster Zeit von R. Whytlaw-Gray und Sir W. Ramsay[3] ausgeführte Bestimmung führt zu dem Atomgewichte Ra = 226·26, welches als Mittel von fünf Analysen, deren Grenzwerte um mehr als eine halbe Einheit differieren, einen »mittleren Fehler« von ±0·21 aufweist.

Der von mir gegebene Wert Ra = 225·97 erscheint als das Mittel von 17 Analysen des Radiumchlorids und -bromids, die nach zwei unabhängigen Methoden ausgeführt wurden und deren Resultate sämtlich zwischen den extremen Werten 225·93 und 225·99 eingeschlossen sind, während die mittlere Abweichung vom Mittel nur ±0·012 beträgt.

Es ergibt sich deshalb aus den angeführten Gründen als derzeit wahrscheinlichstes Atomgewicht des Radiums der Wert:

Ra = 225·97, wenn Ag = 107·88.

---

[1] M. Curie, Le Radium, *4*, 349 (1907).

[2] T. F. Thorpe, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *58*, 443 (1908).

[3] Whytlaw-Gray und W. Ramsay, l. c.

Zusammenfassung.

Aus dem Radiumchlorid, das bei der früheren Atomgewichtsbestimmung den Wert Ra = 225·95 ergeben hatte, wurde das Bromid dargestellt und dieses in systematischer Weise umkrystallisiert, um zu untersuchen, ob hierdurch eine weitere Reinigung erzielt werden könne. Das Ergebnis war in dieser Beziehung negativ. Zahlreiche im Verlaufe des Krystallisationsverfahrens ausgeführte Analysen bestätigten den schon früher ermittelten Atomgewichtswert.

Damit erscheint ein wichtiges Kriterium für die Reinheit sowohl des seinerzeit zur Atomgewichtsbestimmung und Herstellung der Radiumstandardpräparate verwendeten Chlorids wie auch des jetzt analysierten Bromids erbracht. Überdies erwies sich das reinste, zu den Endanalysen verwendete Bromid als spektroskopisch absolut bariumfrei.

In einer Serie von sechs Analysen gaben 5·06791 *g* $RaBr_2$ 4·93389 *g* AgBr, entsprechend dem Atomgewichte Ra = 225·96. Andrerseits verbrauchten 1·28825 *g* $RaBr_2$ bei zwei Analysen 0·72045 *g* Ag, woraus sich das Atomgewicht Ra = 225·97 berechnet. Bei der Berechnung sämtlicher Analysen wurden die folgenden Atomgewichte in Rechnung gesetzt: Ag = 107·88, Cl = 35·457 und Br = 79·916.

Es wird weiter gezeigt, daß R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay bei der Berechnung ihrer Analysen einen konstanten Fehler begingen, indem sie die Vakuumkorrektur mit falschem Vorzeichen in Rechnung zogen. Der richtige Mittelwert ihrer fünf Analysen wird berechnet zu Ra = 226·26 mit einem »mittleren Fehler« von ±0·21.

Es wurden auch zwei Bestimmungen nach der Methode von R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay ausgeführt, die als Atomgewicht des Radiums Ra = 225·94 ergeben.

Zusammenfassung.

Aus dem Radiumchlorid, das bei der früheren Atomgewichtsbestimmung den Wert Ra = 225·95 ergeben hatte, wurde das Bromid dargestellt und dieses in systematischer Weise umkrystallisiert, um zu untersuchen, ob hierdurch eine weitere Reinigung erzielt werden könne. Das Ergebnis war in dieser Beziehung negativ. Zahlreiche im Verlaufe des Krystallisationsverfahrens ausgeführte Analysen bestätigten den schon früher ermittelten Atomgewichtswert.

Damit erscheint ein wichtiges Kriterium für die Reinheit sowohl des seinerzeit zur Atomgewichtsbestimmung und Herstellung der Radiumstandardpräparate verwendeten Chlorids wie auch des jetzt analysierten Bromids erbracht. Ebenfalls erwies sich das reinste, zu den Endanalysen verwendete Bromid als spektroskopisch absolut bariumfrei.

In einer Serie von sechs Analysen gaben 3·09791 g $RaBr_2$ 2·38380 g AgBr, entsprechend dem Atomgewichte Ra = 225·96. Andererseits verbrauchten 1·28825 g $RaBr_2$ bei zwei Analysen 0·72045 g Ag, woraus sich das Atomgewicht Ra = 225·97 berechnet. Bei den Berechnung sämtlicher Analysen wurden die folgenden Atomgewichte in Rechnung gesetzt: Ag = 107·88, Cl = 35·457 und Br = 79·916.

Es wird weiter gezeigt, daß R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay bei der Berechnung ihrer Analysen einen konstanten Fehler begingen, indem sie die Vakuumkorrektur mit falschem Vorzeichen in Rechnung zogen. Der richtige Mittelwert ihrer fünf Analysen wird berechnet zu Ra = 226·20 mit einem »mittleren Fehler« von ±0·21.

Es wurden auch zwei Bestimmungen nach der Methode von R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay ausgeführt, die als Atomgewicht des Radiums Ra = 225·94 ergeben.

Zur Chemie der höheren Pilze.

IX. Mitteilung: Über die durch Exobasidium Vaccinii Woron. auf Rhododendron ferrugineum L. erzeugten Gallen

von

Dr. **Julius Zellner.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Oktober 1912.)

Die vorliegende Arbeit enthält die Resultate, welche die vor längerer Zeit[1] begonnene chemische Untersuchung der durch *Exobasidium Vaccinii*[2] hervorgerufenen Pilzgallen geliefert hat. Die allgemeinen Gesichtspunkte, von welchen aus diese Arbeit unternommen wurde, habe ich bereits früher[3] dargelegt.

Die durch den genannten Pilz erzeugten Gallen bilden stecknadelkopf- bis wallnußgroße, grünliche oder gelbliche, oft rötlich angelaufene, apfelartig aussehende Gebilde, welche mit relativ kleiner Basis auf den im übrigen unveränderten Blättern aufsitzen. Das Material war zum größten Teil in den Niederen Tauern (Seeweg- und Ursprungtal), zum Teil in den Hohen Tauern (Naßfeld) im Sommer 1910 gesammelt worden. Die Gallen wurden sorgfältig von den anhaftenden Blattresten befreit, zerschnitten und an der Luft getrocknet; sie sind ungemein wasserreich. Die Menge des lufttrockenen Materials (mit 11·2% Wassergehalt) betrug 740 *g*; von normalen Alpenrosenblättern, welche von denselben Sträuchern wie die Gallen

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1910, p. 465.

[2] Vgl. Woronin, Verhandl. der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg, 4. Bd, 4. Heft. *Exobasidium Rhododendri* Fckl. ist keine eigene Art.

[3] Beihefte zum botan. Zentralbl., Bd. 28, Abt. I, p. 473 (1912).

stammten, standen mir 500 *g* (lufttrocken, mit 8·4% Wassergehalt) zur Verfügung. Da an der Gallenbildung beide Organismen beteiligt sind, mußten neben den Gallen auch die Alpenrosenblätter untersucht werden. Über die Zusammensetzung der letzteren liegt eine ältere Arbeit von Rochleder und Schwarz[1] vor.

Diese Autoren fanden im alkoholischen Auszug Wachs, Harz, Fett (nicht näher untersucht), Chlorophyll, ferner eine Gerbsäure, Rhodotannsäure genannt, von der Formel $C_{56}H_{54}O_{31}$, welche beim Erhitzen mit Säuren einen rotgelben Niederschlag, das Rhodoxanthin $C_{28}H_{34}O_{15}$, liefert. Weiter erhielten sie ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl und flüchtige Fettsäuren, endlich Zitronensäure und geringe Mengen von Ericolin. Meine Untersuchung bestätigt und erweitert die Resultate Rochleder's.

Der Petrolätherauszug der Galle bildet ein grün gefärbtes, dickflüssiges Öl ohne Geruch mit einer krystallinischen Ausscheidung. Die Säurezahl des Öles beträgt 93·4, die Verseifungszahl 165·1, das Unverseifbare 12·5%. Der unverseifbare Anteil ist rotgelb, ziemlich fest und liefert, in heißem Alkohol gelöst, beim Erkalten eine krystallisierende Substanz, welche weiterhin aus Essigester umkrystallisiert wird. Aus verdünnter Lösung erhält man bei langsamem Eindunsten schöne Nadeln. Der Körper sintert bei 118° und schmilzt bei 129 bis 130°. 0·1649 *g*, in 10 cm^3 Chloroform gelöst, drehen im 1 *dm* Rohr bei 18° C. die Ebene des polarisierten Lichtes um 1·4° Ventzke nach links, daher $[\alpha] = -29·4°$. Außer diesem Körper ist noch ein zweiter Alkohol vorhanden, der sich aus der Seifenlösung des Rohfettes nicht extrahieren läßt. Er scheidet sich vielmehr aus der wässerigen Seifenlösung nach längerem Stehen flockig ab, wird durch Filtrieren und Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol gereinigt. Der Stoff ist in Alkohol und Äther schwer löslich, auch in Chloroform viel schwerer löslich wie der erstgenannte Körper. Er färbt sich über 200° dunkler und schmilzt erst über 280° unter Zersetzung. Seine Menge ist gering. Er gibt die Liebermann'sche Reaktion so wie der ersterwähnte Stoff, unterscheidet sich aber

[1] Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 9. Bd., p. 298 (1852).

von ihm durch die Reaktion mit Chloroform und Schwefelsäure. Der niedriger schmelzende Körper zeigt folgendes Verhalten: in Chloroform gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, färbt er beide Lösungsmittel rotbraun, nach 24stündigem Stehen ist die Schwefelsäure unverändert rotbraun, die Chloroformschicht rötlichviolett gefärbt. Bei dem höher schmelzenden Körper ist die Schwefelsäure zunächst hell gelbbraun, das Chloroform tief rotviolett gefärbt, nach 24 Stunden hat die Schwefelsäure eine tief gelbbraune, das Chloroform eine grünlichgelbe Färbung angenommen. In beiden Fällen handelt es sich um Körper der Phytosteringruppe.

Die Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest.

Der Petrolätherauszug der Blätter bildet ein stark riechendes, dickflüssiges Öl, welches durch viel Chlorophyll fast schwarzgrün gefärbt ist. Es enthält Phytosterine, welche sich krystallinisch ausscheiden und mit den oben genannten identisch sein dürften. Unverseifbare Stoffe (Harz und Terpen) sind reichlich vorhanden. Das Öl ergab eine Säurezahl von etwa 60, eine Verseifungszahl von 150, doch sind die Titrationen wegen der dunklen Farbe der Lösungen unscharf.

Der Ätherauszug der Galle ist braungrün und amorph. Der wasserlösliche Teil desselben besteht vorwiegend aus Gerbstoff, welcher durch Bleiessig hell gelbbraun gefällt, durch Eisenchlorid schwarzbraun gefärbt und auch teilweise gefällt wird. Der in Wasser nicht lösliche Teil ist ein grünlichbraunes, nicht sprödes Harz, welches die Morawski-Storch'sche Reaktion nicht gibt, in Alkohol, Essigester und Aceton vollständig, in Chloroform unvollständig, in Schwefelkohlenstoff sehr wenig löslich ist.

Der Ätherextrakt der Blätter ist ganz ähnlich beschaffen. Nur zeigt das Harz einige Abweichungen von dem der Gallen. Es ist von Chlorophyll stark grün gefärbt, spröde, gibt die Morawski-Storch'sche Reaktion deutlich und ist in Chloroform vollkommen löslich.

Der Alkoholauszug der Gallen ist ein dicker, bräunlicher Sirup, der nach wochenlangem Stehen teilweise krystallisiert. Der Sirup wird mit Wasser verdünnt, wobei sich eine

nicht unerhebliche Menge eines braungefärbten, amorphen Körpers (wahrscheinlich eines Phlobaphens) abscheidet, und der reichlich vorhandene Gerbstoff mit basischem Bleiacetat gefällt. Das Filtrat wird entbleit, die Essigsäure mit Äther ausgeschüttelt; aus der konzentrierten Flüssigkeit scheiden sich nach einigem Stehen reichlich Krystalle aus; man rührt die Masse mit Holzgeist an, saugt scharf ab und krystallisiert aus demselben Lösungsmittel um. Schließlich erhält man kleine, farblose Krystalle, welche bei 147° schmelzen, süß schmecken, in Wasser leicht, in konzentriertem Alkohol sehr wenig löslich sind. Mit Phenylhydrazin gibt das gereinigte Produkt sofort schön gelbe Nadeln eines bei 205° schmelzenden Osazons. Die Lösungen der Substanz reduzieren Fehling'sches und Böttger'sches Reagens stark. 0·2985 *g* Substanz, in 10 cm^3 Wasser gelöst, drehen nach 24stündigem Stehen die Ebene des polarisierten Lichtes im 1 *dm* Rohr um 4·5° Ventzke nach rechts, daher $[\alpha] = +52 \cdot 2°$ (bei 18° C.). Der Körper ist also Traubenzucker. Seine Menge ist beträchtlich. Außerdem ergibt sich aus den Mutterlaugen ein gelblicher, stark süß schmeckender Sirup, welcher auch nach langer Zeit nicht krystallisiert und wahrscheinlich Lävulose enthalten dürfte (siehe unten). Der oben erwähnte Bleiniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat liefert beim Eindampfen einen gelben, amorphen Rückstand, welcher die Eigenschaften von Rochleder's Rhodotannsäure zeigt. Außer diesen beiden, die Hauptmenge des Extraktes bildenden Körpern findet sich noch eine geringe Menge organischer Säuren (Zitronensäure?) vor und eine minimale Quantität von Stoffen, welche durch Kaliumquecksilberjodid gefällt werden.

Der Alkoholauszug der Blätter ist ebenfalls sirupös, krystallisiert aber nicht. Er besteht hauptsächlich aus Gerbstoffen (Rhodotannsäure). Zucker ist nur in geringer Menge vorhanden. Doch ließ sich nach Beseitigung der Gerbstoffe mit Bleiessig aus dem Filtrat das Glukosazon in bekannter Weise gewinnen. Der amorphe, phlobaphenartige Körper ist ebenfalls vorhanden.

Der Wasserauszug der Gallen enthält noch etwas Gerbstoff. Die Hauptmenge desselben sind amorphe Kohle-

hydrate, welche durch Alkohol gallertig gefällt werden; auch Fehling'sche Lösung fällt die ursprüngliche Substanz, während sie nach der Hydrolyse mit Salzsäure stark reduziert wird. Stärke konnte nicht nachgewiesen werden.

Der wässerige Extrakt der Blätter ist gering, er enthält auch noch etwas Gerbstoff und eine kleine Menge amorpher Kohlehydrate. Stärke ist ebenfalls nachweisbar.

Der kalt bereitete Wasserauszug sowohl der Gallen wie der Blätter enthält nur sehr wenig lösliche Eiweißstoffe. Auch konnte in den Gallen weder ein invertierendes noch ein diastatisches Ferment nachgewiesen werden. Allerdings arbeitete ich mit getrocknetem Material.

Die bisherige Untersuchung hatte somit ergeben, daß die Gallen bezüglich ihrer stofflichen Zusammensetzung im wesentlichen mit den Blättern übereinstimmen. Unerwartet war mir nur, daß ich in den Gallen keinen einzigen der charakteristischen Pilzstoffe auffinden konnte. Wenn man jedoch bedenkt, daß der Pilz nur einen geringfügigen Teil des Gallenkörpers bildet, dieser vielmehr hauptsächlich aus den eigentümlich veränderten Zellen des Alpenrosenblattes besteht, und wenn man erwägt, wie unzureichend oft die Methoden sind, um aus komplizierten Körpergemischen einzelne, in sehr kleinen Mengen vorhandene Stoffe zu isolieren, so verliert die oben erwähnte Erscheinung ihr Auffallendes.

Nachdem also die qualitative Untersuchung keinen Anhaltspunkt für den Chemismus der Gallenbildung liefern konnte, versuchte ich soweit als möglich die quantitativen Verschiedenheiten festzustellen.

1. Wasserbestimmung. *a*) Galle. 685 *g* frisches Material gaben 50·5 *g* lufttrockenes Produkt. 4·2185 *g* des letzteren verloren bei 100° im indifferenten Gasstrom noch 0·7865 *g* Wasser; daher im frischen Produkt 94·0% Wasser. *b*) Blätter. 2·488 *g* wie oben getrocknet verloren 1·309 *g* Wasser, daher Wassergehalt 52·6%.

2. Asche. *a*) Galle. 1·7334 *g* trockener Substanz gaben 0·0620 *g* Asche, also 3·57%. *b*) Blätter. 1·7437 *g* getrocknetes Material gaben 0·0535 *g* Asche, d. i. 3·07%.

Es muß bemerkt werden, daß die Asche der Galle weit reicher an wasserlöslichen Salzen ist wie diejenige der Blätter. Leider reichte das Material für eine quantitative Aschenanalyse nicht aus.

3. Petroläther-, Äther-, Alkohol- (95%) und Wasserextrakt. *a*) Galle. 11·9605 *g* getrockneter, feingepulverter Substanz lieferten 0·205 *g* (1·71%) Petrolätherextrakt, 0·3205 *g* (2·68%) Ätherauszug, 4·6770 *g* (39·1%) Alkoholextrakt und 1·5930 *g* (13·32%) wasserlösliche Stoffe. *b*) Blätter. 12·0971 *g* trockene, gepulverte Blätter lieferten 1·113 *g* (9·20%) in Petroläther, 1·01 *g* (8·34%) in Äther, 3·9436 *g* (32·6%) in Alkohol, 0·2057 *g* (1·7%) in Wasser lösliche Stoffe.

4. Freie Säure. *a*) 5·4385 *g* getrocknete Galle, mit Wasser ausgekocht, auf 200 cm^3 aufgefüllt. 100 cm^3 dieser Lösung verbrauchten 2·0 cm^3 Lauge (1 $cm^3 = 0{\cdot}02883\,g$ KOH). *b*) Dieselbe Menge Blätter, in gleicher Weise behandelt; 100 cm^3 Lösung verbrauchen 0·8 cm^3 derselben Lauge. Titration unscharf wegen der Gerbstoffe.

5. Zucker und Gerbstoff. *a*) 5 *g* getrockneter, pulverisierter Galle, mit Wasser ausgekocht, auf 200 cm^3 aufgefüllt; direkte Reduktion in 25 cm^3 aus Fehling'scher Lösung 0·3292 *g* Cu; nach Fällung der Gerbstoffe mit basischem Bleiacetat (300 *g* Bleizucker und 100 *g* Bleioxyd pro Liter) betrug die reduzierte Kupfermenge (unter Umrechnung auf gleiche Konzentration wie oben) 0·2988 *g*. Drehung dieser Lösung im 200 *mm*-Rohr +0·97° Ventzke (= 0·3363 Kreisgrade). *b*) 5 *g* getrocknete, pulverisierte Blätter, wie oben behandelt; 25 cm^3 der Lösung reduzieren direkt 0·1658 *g* Cu, nach der Bleiessigbehandlung 0·0748 *g*. Drehung dieser Lösung nicht meßbar.

Weder Bleiessig noch Magnesiumoxyd beseitigen die Gerbstoffe völlig, daher sind die aus den Kupfermengen berechneten Zuckerwerte zu hoch, ein Fehler, welcher bei dem Extrakt aus Blättern stärker ins Gewicht fällt. Nimmt man an, daß bei obigen Kupfermengen 1 *g* Dextrose etwa 1·92 *g* und 1 *g* Lävulose 1·84 *g* Kupfer reduzieren, daß ferner für Dextrose $[\alpha] = +52{\cdot}5°$, für Lävulose $[\alpha] = -92°$ beträgt, so ergeben sich für *a*) die beiden Gleichungen $\frac{1}{4}\,1{\cdot}92x + \frac{1}{4}.1{\cdot}84y = 0{\cdot}2988$ und $\frac{2(52{\cdot}5x - 92y)}{100} = 0{\cdot}3363$, wobei x und y die in 100 cm^3 befindlichen Mengen der beiden Zucker bedeuten und sich auf die nach der Bleiessigreinigung gefundenen Werte beziehen. Man findet so $x = 0{\cdot}5156\,g$, $y = 0{\cdot}1115\,g$ und daher 20·62% Traubenzucker und 4·46% Fruchtzucker. Bei der Analyse *b*) konnte kein Drehungsvermögen konstatiert werden, es wurde die Kupfermenge auf Traubenzucker berechnet (Allihn'sche Tabelle). Gefunden 6·1%.

Die Differenz im Reduktionsvermögen vor und nach der Bleiessigbehandlung kann auf Rechnung der Gerbstoffe gesetzt werden. Man findet bei *a*) 0·0304 *g*, bei *b*) 0·091 *g* Kupfer. Also ist der Gerbstoffgehalt in den Blättern dreimal so hoch wie in den Gallen. Zur Kontrolle wurden 50 cm^3 der ursprünglichen Wasserlösungen mit je 2 cm^3 10%-Eisenchloridlösung versetzt und kolorimetrisch verglichen. Es ergab sich der Gerbstoffgehalt der Blätter $3\frac{1}{2}$mal so hoch wie derjenige der Gallen.

6. Chlorophyll. Je 2 *g* im Vakuum getrockneter Gallen und Blätter wurden mit 95prozentigem Alkohol gekocht, die Lösungen auf 100 cm^3 auf-

gefüllt und kolorimetrisch verglichen. Chlorophyllgehalt der Blätter 27 mal so groß wie derjenige der Gallen.

7. Ätherisches Öl findet sich nach Haensel[1] in den frischen Blättern zu etwa 0·1%, in der Trockensubstanz also etwa 0·2%.

In den Gallen ist kein ätherisches Öl enthalten.

8. Unlösliches Zellgewebe. *a*) 11·9605 *g* Trockensubstanz (Galle) ergaben 5·0832 *g* Unlösliches (42·5%); *b*) 12·0971 *g* lieferten 5·8187 *g* Unlösliches (48·1%).

Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt; sie stellen, wie gesagt, Prozente der Trockensubstanz dar.

	Galle	Blätter
Asche	3·57	3·07
Petrolätherauszug	1·71	9·20
Ätherisches Öl	0	0·2
Ätherauszug (Harz)	2·68	8·34
Alkoholauszug	39·1	32·6
Zucker: Dextrose	20·62	6·1
Zucker: Lävulose	4·46	—
Zucker (gesamt)	25·08	
Gerbstoff	—	3 bis 3½ mal soviel wie in der Galle
Wasserauszug	13·32	1·70
Freie Säure	2 mal soviel wie in den Blättern	—
Chlorophyll	—	27 mal so viel wie in der Galle
Unlösliches Zellgewebe	42·5	48·1

Ich kann nicht umhin zu bemerken, daß die in der Tabelle enthaltenen Zahlen nicht durchwegs verläßlich sind. Insbesondere möchte ich auf die absoluten Werte der Zuckerbestimmungen im Hinblick auf die Mängel der analytischen Methoden kein großes Gewicht legen, ja ich möchte nicht einmal mit Bestimmtheit behaupten, daß Lävulose wirklich vorhanden ist, was übrigens auf den Gesamtzuckergehalt nur von

[1] Geschäftsbericht, April—September 1906.

geringem Einfluß ist. Ebenso entbehren auch die Bestimmungen des Gerbstoffes und der freien Säure der wünschenswerten Schärfe. Aber zum Vergleich, um den es sich hier in erster Linie handelt, sind sie wohl ausreichend. Es ergibt sich nun, daß der Gehalt der Galle an solchen Stoffen, die in Wasser unlöslich sind, wie Fett, ätherisches Öl, Harz und Chlorophyll, bedeutend herabgesetzt ist. Hingegen erscheinen der Zucker ganz enorm, die freie Säure merklich, die amorphen Kohlehydrate in hohem Grade vermehrt; dazu kommt noch, wie bereits oben erwähnt, aber leider nicht gewichtsmäßig festgestellt wurde, eine bedeutende Anreicherung der Galle an wasserlöslichen Mineralstoffen. Von wasserlöslichen Stoffen sind nur die Gerbsäuren in der Galle stark vermindert. Es findet entschieden eine Speicherung osmotisch wirksamer Stoffe (Zucker, Pflanzensäuren, Mineralsalze) statt. Die Gerbsäuren dürften als amorphe Substanzen kaum eine besondere osmotische Wirkung besitzen, so daß in dieser Beziehung ihre Verminderung wohl keine bedeutende Rolle spielt. Die Aufgabe der reichlich vorhandenen amorphen Kohlehydrate dürfte wohl die sein, das ungemein wasserreiche Gewebe vor zu großer Verdunstung zu schützen. Freilich gelten die obigen Betrachtungsn nur für die Trockensubstanz; rechnet man die Werte der Tabelle auf Lebendgewicht um, so findet man, da die Galle 94·0%, die Blätter aber nur 52·6% Wasser enthalten, daß der Zellsaft der ersteren im Vergleich zu dem der Blätter sehr stark verdünnt ist. Ähnliche Verhältnisse treffen wir auch bei saftigen Früchten, wenn wir sie mit den Organen vergleichen, aus welchen sie hervorwachsen. Wiederholt ist von botanischer Seite[1] auf die obstartige Beschaffenheit der *Exobasidium*-Gallen hingewiesen worden. Die chemische Untersuchung zeigt, daß dieser Vergleich in der Tat zutreffend ist. Der Pilz bewirkt in den Blättern Vorgänge, welche denjenigen bei der Bildung fleischiger Früchte in mehrfacher Beziehung analog sein müssen. Diese Vorgänge sind nicht nur chemischer, sondern in hervorragendem Grade auch physikalischer Natur.

[1] Z. B. von Kerner in seinem Pflanzenleben, 1. Aufl. (1891), II, p. 513 und von Zopf, Die Pilze, 1890, p. 235.

Insbesondere müßte das Studium der osmotischen Vorgänge aufklärend wirken. Die Schwierigkeit, das Material im frischen Zustand zu untersuchen, hat mich bisher daran gehindert, dieser Frage sowie auch dem Studium der hier obwaltenden fermentativen Prozesse näherzutreten; vielleicht ist es mir später möglich, die vorliegende Arbeit in diesen Richtungen zu ergänzen. Immerhin glaube ich schon jetzt Gesichtspunkte gefunden zu haben, von welchen aus der Chemismus der Gallenbildung vielleicht erfolgreich betrachtet werden kann.

Zur Chemie der höheren Pilze.

X. Mitteilung: Über Armillaria mellea Vahl., Lactarius piperatus L., Pholiota squarrosa Müll. und Polyporus betulinus Fr.

von

Dr. **Julius Zellner.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Oktober 1912.)

In den folgenden Zeilen möchte ich in Kürze über die Resultate berichten, welche sich bei der chemischen Analyse einiger (teils saprophytischer, teils parasitischer) Pilzarten ergeben haben. Zweck der Untersuchung war der, weitere Anhaltspunkte zur Beantwortung der Frage zu gewinnen, inwieweit die verschiedenen Gattungen und Arten der höheren Pilze bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung übereinstimmen und in welchen Punkten sie differieren, und damit weiteres Material herbeizuschaffen für die Bearbeitung der allgemeineren Aufgabe, den Zusammenhang zwischen systematischer Stellung und chemischer Zusammensetzung der Pflanzen aufzuklären.

I. Armillaria mellea Vahl.

Der Pilz lebt teils saprophytisch, teils parasitisch. Das Material stammte aus der Umgebung von Wien (Marktware), die Menge desselben betrug (lufttrocken) 750 *g*. Über die chemische Zusammensetzung liegen bereits einige Angaben vor.[1] Die chemische Untersuchung ergab keine Resultate, welche vom Typus der chemischen Beschaffenheit der Pilze wesentlich abweichen würden.

[1] Siehe Zellner, Chemie der höheren Pilze. 1907.

Der Petrolätherextrakt bildet ein dunkelbraunes, ziemlich dickflüssiges Öl, das nach einigem Stehen einen krystallinischen Niederschlag abscheidet. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, dürfte aber immerhin einige Prozente des lufttrockenen Materiales ausmachen. Das Rohfett ergab folgende Zahlen (Mittel aus je zwei Bestimmungen):

Säurezahl ..... 89·1,
Verseifungszahl ..... 179·6,
Jodzahl ..... 94·2,
Unverseifbares ..... 4·5%.

Das Fett enthielt merkliche Mengen Lecithin.

6·4035 *g* Fett wurden verseift und die getrocknete Seife mit Soda und Salpeter verschmolzen. Es wurden erhalten: 0·1135 *g* $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Phosphorgehalt von 0·49%.

Das Unverseifbare besteht teils aus einer gelben, harzigen Masse, teils aus Ergosterinen (siehe unten).

Die sehr dunklen Fettsäuren sind der Hauptsache nach flüssig. Durch Aufstreichen auf Tonplatten wurde der flüssige Anteil beseitigt, der feste hierauf aus Alkohol umkrystallisiert. Da diese Krystallisation noch eine schwache Ergosterinreaktion gab, wurde sie in wässeriger Lauge gelöst, wobei die Ergosterine ungelöst blieben, und nach dem Filtrieren wieder mit verdünnter Säure gefällt; die gut gewaschene Fällung, aus Alkohol umkrystallisiert, sintert, im Kapillarrohr erhitzt, bei 56°, schmilzt bei 62° und zeigt die Säurezahl 210. Es liegt wohl ein Gemisch von Fettsäuren vor, doch dürfte Palmitinsäure überwiegen.

Der Ätherauszug ist gelb gefärbt und größtenteils krystallisiert. Durch Umlösen aus Essigester läßt er sich in einen hellgelben, amorphen Anteil und in eine weiße, krystallisierte Substanz zerlegen. Die letztere sintert bei 150° und schmilzt bei 155°. Sie gibt die charakteristischen Ergosterinreaktionen. 0·1600 *g*, in 10 cm^3 $CHCl_3$ gelöst, drehen die Ebene des polarisierten Lichtes im 1 *dm* Rohr 5·3° Ventzke nach links, daher $[\alpha] = -114·8$. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylprodukt, welches aus Alkohol-Benzol in glänzenden Blättchen krystalli-

siert, bei 163° sintert und bei 169° schmilzt. Die Substanz ist also ein ähnliches Gemisch von Ergosterinen, wie sie beim Mutterkorn, Fliegenpilz usw. konstatiert wurden. Cerebrin wurde nicht gefunden.

Der Alkoholauszug erstarrt nach Beseitigung des Lösungsmittels krystallinisch. Die Ausscheidung ist Mannit, welcher sehr reichlich vorhanden ist (etwa 10% des lufttrockenen Materials). Eigentümlicherweise zeigt dieser Mannit nach der Reinigung einen merklich zu hohen Schmelzpunkt (169 bis 170°), woran oftmaliges Umlösen aus Wasser oder wässerigem Alkohol sowie die fraktionierte Krystallisation nicht viel ändern. Da an der Natur des Körpers nach seinem ganzen sonstigen Verhalten nicht gezweifelt werden kann, handelt es sich um eine schwer zu beseitigende Verunreinigung (vielleicht Mykose). Dieselbe konnte zwar von Bourquelot in der vorliegenden Spezies nicht aufgefunden werden, doch ist ihr Vorhandensein in kleiner Menge nicht ganz ausgeschlossen.

Nach dem Absaugen des Mannits wurde die Mutterlauge mit basischem Bleiacetat gereinigt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und geteilt. Der eine Teil wurde mit Calciumcarbonat versetzt und eingedampft, sodann nach der Filtration mit Phenylhydrazin das Glukosazon dargestellt, das nach öfterem Krystallisieren den richtigen Schmelzpunkt (205°) zeigte. Der andere, größere Teil wurde zur Beseitigung der Essigsäure mit Äther ausgeschüttelt, dann mit Jodquecksilberjodkalium und etwas Schwefelsäure versetzt. Es fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher höchstwahrscheinlich von Cholin herrührt, wegen seiner geringen Menge aber nicht weiter aufgearbeitet werden konnte.

II. Lactarius piperatus L.

Der Pilz lebt saprophytisch. Das Material stammte aus Mürzzuschlag (Steiermark) und wog im lufttrockenen Zustand (mit 7:65% Wassergehalt) 1670 *g*. Diese Spezies ist schon öfters Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Auf einige Literaturangaben komme ich weiter unten zu sprechen. Die chemische Zusammensetzung zeigt einige Besonderheiten.

Der Petrolätherauszug ist gelblich und fest, seine Menge beträchtlich (5·9% der Trockensubstanz). Das Rohfett zeigt folgende Zahlen:

Säurezahl . . . . . 121·3,
Verseifungszahl . . . . . 200·2.

Das Fett wurde verseift und die Seifenlösung mit Äther ausgeschüttelt, wobei sich dreierlei Substanzen ergaben:

1. In Äther lösliche Körper; nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt eine salbenartige Masse, welche durch Behandlung mittels siedenden Essigesters in zwei Anteile gespalten wird. Der eine ist ein krystallisierender Körper, welcher nach zweimaliger Krystallisation aus heißem Essigester in farblosen Nadeln erhalten wird. Er gehört der Ergosteringruppe an, sintert bei 138°, schmilzt größtenteils bei 146°; die Schmelze klärt sich erst völlig bei 150°. Der Körper ist gewiß nicht einheitlich. Er soll nach Gerard's[1] Angabe mit dem Mutterkornergosterin Tanret's identisch sein. Seither hat sich das letztere aber als Gemisch herausgestellt[2] und es könnte also von Identität nur insofern die Rede sein, als es sich hier möglicherweise um ein Gemisch derselben zwei Körper handelt wie dort. Cerebrin war nicht nachweisbar. Der in Essigester leichter lösliche Körper ist amorph, harzartig, von gelber Farbe. Er ist in ansehnlicher Menge vorhanden und dürfte aus dem Milchsaft des Pilzes stammen. Gegen Alkali ist er seiner Darstellungsweise gemäß indifferent, in Alkohol löslich. Diese Lösung wird durch Blei- und Kupferacetat nur wenig gefällt und durch Eisenchlorid dunkeloliv gefärbt.

2. Findet sich ein in Äther und Wasser unlöslicher Stoff vor, welcher sich beim Ausschütteln an der Trennungsfläche der beiden Lösungsmittel ausscheidet und nach dem Filtrieren und Waschen glänzende Häutchen bildet. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Essigester) ist er sehr wenig löslich, hingegen löst er sich in

[1] Chem. Zentralbl. 1891, I, p. 363.
[2] Tanret, Chem. Zentralbl. 1908, II, p. 716 und 1933.

Eisessig, aber, wie es scheint, unter chemischer Veränderung. Im Capillarrohr erhitzt, färbt er sich bei etwa 150° dunkel und verkohlt allmählich. Die Menge desselben war so gering, daß sein chemischer Charakter nicht festgestellt werden konnte. Vielleicht handelt es sich um einen Körper der Purinreihe.

3. Die wässerige Seifenlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; in der wässerigen Unterlauge läßt sich reichlich Phosphorsäure sowie Cholin nachweisen, herrührend von verseiftem Lecithin. Der braun gefärbte Fettsäurekuchen ist bei Zimmertemperatur ziemlich fest, enthält aber trotzdem nicht unbedeutende Mengen flüssiger Fettsäuren. Die abgepreßten festen Fettsäuren müssen oftmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden, um sie rein weiß zu erhalten; sie bilden die Hauptmenge des Fettes, und zwar finden sie sich großenteils im freien Zustand im Pilze vor, wie die hohe Säurezahl des Fettes beweist. Bezüglich dieser Fettsäuren liegen in der Literatur mehrfache und einander widersprechende Angaben vor. Bissinger[1] gab an, daß im wesentlichen nur eine Fettsäure von der Formel $C_{15}H_{30}O_2$ vorhanden sei. Chodat und Chuit[2] bestätigten diese Angabe und untersuchten die von ihnen Lactarsäure genannte Substanz eingehender; Gerard[3] hingegen fand nur Stearinsäure und neuestens erklärten Bougault und Charaux[4] mit Bestimmtheit, daß die sogenannte Lactarsäure nichts anderes als Stearinsäure sei. Demgemäß hielt ich eine neuerliche Untersuchung nicht für überflüssig.

Die gereinigten Fettsäuren, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten, wurden zunächst einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterzogen. Die erhaltenen Fraktionen zeigten Schmelzlinien, welche bei 63° begannen und bis 105° anstiegen. Da sich zeigte, daß noch kleine Mengen ergosterinartiger Stoffe anwesend waren, wurden die Fettsäuren neuerdings verseift, die Seife am Wasserbade getrocknet

[1] Über die Bestandteile der Pilze *Lactarius piperatus* etc. Dissertation, Erlangen 1883.

[2] Chem. Zentralbl. 1889, II, p. 144 und 467.

[3] Chem. Zentralbl. 1891, I, p. 363.

[4] Chem. Zentralbl. 1912, I, p. 732.

Der Petrolätherauszug ist gelblich und fest, seine Menge beträchtlich (5·9% der Trockensubstanz). Das Rohfett zeigt folgende Zahlen:

Säurezahl . . . . . 121·3,
Verseifungszahl . . . . . 200·2.

Das Fett wurde verseift und die Seifenlösung mit Äther ausgeschüttelt, wobei sich dreierlei Substanzen ergaben:

1. In Äther lösliche Körper; nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt eine salbenartige Masse, welche durch Behandlung mittels siedenden Essigesters in zwei Anteile gespalten wird. Der eine ist ein krystallisierender Körper, welcher nach zweimaliger Krystallisation aus heißem Essigester in farblosen Nadeln erhalten wird. Er gehört der Ergosteringruppe an, sintert bei 138°, schmilzt größtenteils bei 146°; die Schmelze klärt sich erst völlig bei 150°. Der Körper ist gewiß nicht einheitlich. Er soll nach Gerard's[1] Angabe mit dem Mutterkornergosterin Tanret's identisch sein. Seither hat sich das letztere aber als Gemisch herausgestellt[2] und es könnte also von Identität nur insofern die Rede sein, als es sich hier möglicherweise um ein Gemisch derselben zwei Körper handelt wie dort. Cerebrin war nicht nachweisbar. Der in Essigester leichter lösliche Körper ist amorph, harzartig, von gelber Farbe. Er ist in ansehnlicher Menge vorhanden und dürfte aus dem Milchsaft des Pilzes stammen. Gegen Alkali ist er seiner Darstellungsweise gemäß indifferent, in Alkohol löslich. Diese Lösung wird durch Blei- und Kupferacetat nur wenig gefällt und durch Eisenchlorid dunkeloliv gefärbt.

2. Findet sich ein in Äther und Wasser unlöslicher Stoff vor, welcher sich beim Ausschütteln an der Trennungsfläche der beiden Lösungsmittel ausscheidet und nach dem Filtrieren und Waschen glänzende Häutchen bildet. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Essigester) ist er sehr wenig löslich, hingegen löst er sich in

[1] Chem. Zentralbl. 1891, I, p. 363.
[2] Tanret, Chem. Zentralbl. 1908, II, p. 716 und 1933.

Eisessig, aber, wie es scheint, unter chemischer Veränderung. Im Capillarrohr erhitzt, färbt er sich bei etwa 150° dunkel und verkohlt allmählich. Die Menge desselben war so gering, daß sein chemischer Charakter nicht festgestellt werden konnte. Vielleicht handelt es sich um einen Körper der Purinreihe.

3. Die wässerige Seifenlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; in der wässerigen Unterlauge läßt sich reichlich Phosphorsäure sowie Cholin nachweisen, herrührend von verseiftem Lecithin. Der braun gefärbte Fettsäurekuchen ist bei Zimmertemperatur ziemlich fest, enthält aber trotzdem nicht unbedeutende Mengen flüssiger Fettsäuren. Die abgepreßten festen Fettsäuren müssen oftmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden, um sie rein weiß zu erhalten; sie bilden die Hauptmenge des Fettes, und zwar finden sie sich großenteils im freien Zustand im Pilze vor, wie die hohe Säurezahl des Fettes beweist. Bezüglich dieser Fettsäuren liegen in der Literatur mehrfache und einander widersprechende Angaben vor. Bissinger[1] gab an, daß im wesentlichen nur eine Fettsäure von der Formel $C_{15}H_{30}O_2$ vorhanden sei. Chodat und Chuit[2] bestätigten diese Angabe und untersuchten die von ihnen Lactarsäure genannte Substanz eingehender; Gerard[3] hingegen fand nur Stearinsäure und neuestens erklärten Bougault und Charaux[4] mit Bestimmtheit, daß die sogenannte Lactarsäure nichts anderes als Stearinsäure sei. Demgemäß hielt ich eine neuerliche Untersuchung nicht für überflüssig.

Die gereinigten Fettsäuren, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten, wurden zunächst einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterzogen. Die erhaltenen Fraktionen zeigten Schmelzlinien, welche bei 63° begannen und bis 105° anstiegen. Da sich zeigte, daß noch kleine Mengen ergosterinartiger Stoffe anwesend waren, wurden die Fettsäuren neuerdings verseift, die Seife am Wasserbade getrocknet

[1] Über die Bestandteile der Pilze *Lactarius piperatus* etc. Dissertation, Erlangen 1883.

[2] Chem. Zentralbl. 1889, II, p. 144 und 467.

[3] Chem Zentralbl. 1891, I, p. 363.

[4] Chem. Zentralbl. 1912, I, p. 732.

und mit Äther ausgekocht, wobei geringe Mengen von Substanz in Lösung gingen, wieder in Wasser gelöst und mit Säure zerlegt. Die abgeschiedenen Fettsäuren, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten eine Schmelzlinie von 69 bis 75°. Um nun festzustellen, ob ein Gemisch vorliege, wurde die fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden 25 *g* Fettsäuren in etwa 750 cm^3 heißem Alkohol gelöst, die Lösung auf 30 bis 40° abgekühlt und nachdem die Säurezahl (194) festgestellt war, mit einer titrierten Lösung von Magnesiumacetat in der Weise gefällt, daß zehn annähernd gleiche Fraktionen erhalten wurden. Die Magnesiumsalze wurden mit verdünnter Säure zerlegt. Die erste Fraktion der Fettsäuren schmolz bei 74 bis 75°, die acht folgenden Fraktionen bei 72 bis 73°, die zehnte bei 69 bis 71°. Die letztere war aus dem im Alkohol gelöst gebliebenen Teil der Magnesiumsalze gewonnen worden, war etwas gelblich gefärbt und enthielt geringe Mengen ungesättigter Fettsäuren. Da die Reihe der Schmelzpunkte nicht auf das Vorhandensein eines Gemisches hindeutete, wurden die Fraktionen mit Ausnahme der ersten und letzten wieder vereinigt und neuerdings mehrmals aus Alkohol krystallisiert. Schließlich lag der Schmelzpunkt des Produktes bei 71 bis 72° und änderte sich nicht weiter. Reine Stearinsäure soll bei 69 bis 70° schmelzen. Zum Vergleich verwandte ich ein schön krystallisiertes Stearinsäurepräparat aus Sheabutter. Auch dessen Schmelzpunkt lag etwas höher (71 bis 73°). Der Mischschmelzpunkt der beiden Produkte ergab sich zu 71 bis 73°. Die Analyse meiner Substanz ergab folgende Zahlen:

1·0798 *g* verbrauchten 7·7 cm^3 Lauge (1 cm^3 = 0·02777 *g* KOH) zur Neutralisation, daher Säurezahl 198·02.

1·2495 *g* wurden durch 8·85 cm^3 obiger Lauge neutralisiert, daher Säurezahl 196·70.

Gefunden im Mittel	Berechnet für Stearinsäure
197·31	197·18

Das Magnesiumsalz bildet ein weißes, körniges Pulver. Das sorfältig mit Alkohol gewaschene und bei 80° getrocknete Produkt wurde analysiert.

0·995 *g* gaben beim Glühen 0·0695 *g* MgO, entsprechend 6·98%.
1·101 *g* lieferten beim Glühen 0·0760 *g* MgO, also 6·90%.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für Stearinsäure
MgO.....	6·94%	6·78%

Aus den 25 *g* Substanz, welche für die Fraktionierung in Arbeit genommen worden waren, wurden schließlich 19 *g* der reinen Säure erhalten. Es geht aus diesen Daten mit Bestimmtheit hervor, daß die feste Fettsäure im wesentlichen Stearinsäure ist und daß somit die Angabe von Gerard sowie von Bougault und Charaux zu Recht besteht. Bissinger's Ansicht, daß hier eine Säure der Formel $C_{15}H_{30}O_2$ vorliege, ist unrichtig; eine solche Säure müßte die Säurezahl 231·4 und ihr Magnesiumsalz einen Gehalt von 7·90 *g* MgO aufweisen, Zahlen, welche von den oben gefundenen sehr erheblich abwichen.

Bissinger, dessen Arbeit die Ursache war, daß sich Chodat und Chuit eingehend mit der vermeintlichen »Lactarsäure« befaßten, ließ sich von der Meinung beeinflussen, daß die von Thörner[1] in *Rossula integra* gefundene Säure von der angeblichen Formel $C_{15}H_{30}O_2$ (welche wahrscheinlich auch nichts anderes als Stearinsäure ist) mit der von ihm gefundenen Fettsäure identisch sei, und fand bei der Fraktionierung Magnesiagehalte, welche zum Teil auf diese Formel stimmen, jedoch von 6·2 bis 9·7% variieren. Wenn man bedenkt, daß Bissinger eine geteilte Fällung (10 Fraktionen) bloß mit 3 *g* Substanz, eine zweite (7 Fraktionen) mit $2^1/_2$ *g* vornahm und damit 22, beziehungsweise 11 Magnesia- und Barytbestimmungen ausführte, so wird man auf diese analytischen Daten kein großes Gewicht legen dürfen. Auffallend und nicht ganz erklärlich ist mir, daß Bissinger schon nach den ersten Krystallisationen den Schmelzpunkt 69 bis 70° fand, ein Umstand, der ihn übrigens um so dringender auf die Mutmaßung, daß hier Stearinsäure vorliegt, hätte bringen müssen. Ich habe mit weit größeren Mengen Substanz gearbeitet und eine weit gründlichere Reinigung der Säure vorgenommen, ohne den

[1] Berliner Berichte, 1879, p. 1635.

richtigen Schmelzpunkt der Stearinsäure, 69 bis 70°, völlig erreicht zu haben. Bissinger und ebenso Chodat und Chuit haben die Isolierung der Säure in sehr einfacher Weise vorgenommen, der zufolge z. B. die Ergosterine, deren Menge zwar nicht groß ist, aber durchaus keine quantité négligeable darstellt, mit in die Fettsäureabscheidung gelangen mußten, was eine Erhöhung des Schmelzpunktes, beziehungsweise Verlängerung der Schmelzlinie bedingen würde. Andrerseits fand Bissinger in der alkoholischen Mutterlauge von der Krystallisation der Säure einen schon bei 36 bis 37° schmelzenden Körper alkoholischer Natur. Ich kann demgemäß in dem Umstand, daß seine Säure bei 69 bis 70° schmolz, keine Bürgschaft für die größere Reinheit seines Präparates erblicken, sondern vermute, daß Beimengungen der genannten Stoffe oder auch von flüssigen Fettsäuren, deren letzte Reste sich nach meinen Erfahrungen nur schwierig beseitigen lassen, auf den Schmelzpunkt seiner Substanz von Einfluß gewesen sind. Was mein Präparat betrifft, so vermute ich, daß es eine hartnäckig anhaftende, analytisch nicht mehr nachweisbare Verunreinigung enthält, welche den bekanntlich leicht zu alterierenden Schmelzpunkt der Stearinsäure hinaufrückt. Das gleiche gilt von dem Präparat aus Sheabutter.

Der Ätherauszug beträgt etwa 1·2% vom getrockneten Material und enthielt ein gelbes Harz, dessen alkoholische Lösung durch Bleiacetat gelblich, durch Kupferacetat grünlich gefällt und durch Eisenchlorid olivbraun gefärbt wird.

Der Alkoholauszug bietet nichts Bemerkenswertes dar. Die Kohlehydrate sind schon von Bourquelot[1] eingehend untersucht worden. Da ich getrocknetes Material verarbeitete, so fand ich nur Mannit (15% vom Trockengewicht). Das Produkt zeigt trotz oftmaligen Umkrystallisierens einen etwas erhöhten Schmelzpunkt, der auf Spuren von Inosit zurückzuführen sein dürfte. In den Mutterlaugen wurde Glukose und Cholin in der oben erwähnten Weise nachgewiesen. Die Menge des letzteren ist gering.

[1] Bulletin de la société Mycologique de France, V, p. 132 (1890).

III. Pholiota squarrosa Müll.

Der Pilz ist möglicherweise ein Wurzelschmarotzer. Das Material stammte aus dem Wienerwalde (Hadersfeld), es waren junge und ausgewachsene Fruchtkörper, welche demselben Mycel angehörten und im lufttrockenen Zustand 380 *g* wogen. Die chemische Analyse ergab keine auffallenden Resultate.

Der Petrolätherauszug stellt ein tiefgelbbraun gefärbtes, dickes, salbenartiges Fett dar, dessen Menge etwa 3·8% des lufttrockenen Materials ausmacht. Das Rohfett ergab folgende Zahlen (Mittel von je zwei Bestimmungen):

Säurezahl.....51·8,
Verseifungszahl.....168·3,
Unverseifbares ..... 12·9%.

Das Fett ist stark phosphorhaltig (Lecithin). Das Unverseifbare, mit Äther ausgeschüttelt, besteht wieder aus einer krystallinischen Ausscheidung und einem harzigen Körper. Der erstere Stoff läßt sich durch oftmaliges Krystallisieren aus Essigester von seinem gefärbten Begleiter trennen. Schließlich aus Alkohol krystallisiert, wird die den Ergosterinen angehörige Substanz in schönen Blättchen erhalten, welche bei 154° sintern und bei 159° schmelzen. Ausbeute 0·3%. Offenbar hat man es auch hier wieder mit einem Gemisch zu tun. Cerebrin war nicht nachweisbar. Der amorphe, intensiv gelbe Körper scheint harziger Natur zu sein und bedingt zum Teil die lebhafte Farbe des Pilzes. Er ist in Alkohol löslich; die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker hell ockerfarben, Kupferacetat braun gefällt, alkoholische Lauge fällt harzig, wobei sich die Lösung dunkler färbt, auf Wasserzusatz verschwindet die Fällung. Mit etwas Säure versetzt, hellt sich die Lösung wieder auf. Auch wässerige Lauge löst das Harz auf.

Der Ätherauszug enthält ebenfalls die soeben beschriebenen Stoffe.

Der alkoholische Auszug wird durch Behandlung mit warmem Wasser in zwei Anteile zerlegt. Der in Wasser unlösliche wird abfiltriert, gut gewaschen, dann in Alkohol gelöst und eingedampft. Er bildet ein amorphes, rotbraunes Pulver,

welches eine intensiv gelbe Lösung in Alkohol liefert. Diese Lösung wird durch Kupferacetat braun, durch neutrales und basisches Bleiacetat rotbraun, durch alkoholische Lauge in dunklen, harzigen Tropfen gefällt, Eisenchlorid gibt eine tiefolivenbraune, alkoholisches Magnesiumacetat eine rote Färbung. Auch in wässerigen Laugen und Ammoniak löst sich der Körper (mit rotgelber Farbe) und wird aus diesen Lösungen durch verdünnte Säuren gefällt. Von dem oben erwähnten, in den Reaktionen ihm sehr ähnlichen harzigen Stoff unterscheidet er sich durch seine pulverige Beschaffenheit und seine Unlöslichkeit in Äther. Es handelt sich wohl um ein Phlobaphen. Der in Wasser lösliche Teil wird eingedampft und krystallisiert zum großen Teil. Die Ausscheidung wird abgesaugt und aus heißem wässerigem Alkohol krystallisiert. Sie sieht wie Mannit aus, hat aber einen höheren Schmelzpunkt (170°). Man löst in siedendem 90prozentigem Alkohol und saugt sofort nach dem Erkalten ab.

Es resultieren Nadeln, welche, nochmals in gleicher Weise umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 166° zeigen. Die Substanz schmeckt süß und ist optisch inaktiv. Es liegt also Mannit vor. Die Mutterlauge wird mit soviel Wasser versetzt, daß der Alkohol 75 bis 80prozentig wird, und einige Tage stehen gelassen, worauf sich körnige Krystalle abscheiden, welche nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so glasglänzende Krystalle, welche optisch aktiv sind und bei 100° schmelzen.

Analyse:

0·2514 *g* gaben bei der Verbrennung 0·3523 *g* CO_2 und 0·1629 *g* H_2O, das sind 38·22% C und 7·20% H. Die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}+2H_2O$ verlangt 38·09% C und 6·87% H.

0·3050 *g* verloren bei 130° 0·0296 *g* H_2O = 9·70%, berechnet 9·52%.

Der Körper ist somit Mykose. Ausbeute etwa 1% des lufttrockenen Materials. Es liegt also hier wieder einer jener Fälle vor, in denen die Mykose beim Trocknen des Pilzes nicht oder nur unvollständig abgebaut wird.

Das Filtrat von der Mykose wird verdünnt, mit Bleiessig gereinigt, entbleit und in einem Teil der Traubenzucker

durch das Glukosazon, in dem anderen größeren das Cholin durch Kaliumquecksilberjodid nachgewiesen. Die Menge des Cholins ist hier etwas größer wie in den früheren Fällen, so daß trotz der geringen Menge des Ausgangsmaterials die Substanz als solche dargestellt werden konnte.

IV. Polyporus betulinus Fr.

Der Pilz lebt parasitisch auf Birken. Der Fundort war derselbe wie bei der vorigen Art, die Menge des Materials betrug lufttrocken 1050 *g*. Die chemische Zusammensetzung weist einige Besonderheiten auf.

Der Petrolätherauszug beträgt etwa 3·5% des lufttrockenen Pilzes, ist durchscheinend gelbbräunlich, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest mit einer gallertig-amorphen und einer krystallinischen Ausscheidung. Das Rohfett ergab folgende Werte (Mittel aus zwei Bestimmungen):

Säurezahl ..... 96·3,
Verseifungszahl .....155·0,
Jodzahl ..... 98·6,
Unverseifbares ..... 17·5%.

Der unverseifbare Anteil ist von ziemlich komplexer Beschaffenheit. Nach dem Auflösen in siedendem Essigester scheidet sich zunächst ein krystallinischer Niederschlag aus, während amorphe Substanzen in Lösung bleiben. Der Niederschlag läßt sich durch fortgesetzte Krystallisation weiter zerlegen. Der im kalten Lösungsmittel schwerer lösliche Anteil bildet schließlich Nadeln (aus Alkohol Blättchen), welche die Ergosterinreaktion geben und eine Schmelzlinie von 139 bis 144° zeigen. 0·3850 *g*, in 11 cm^3 Chloroform gelöst, drehen im 1 *dm* Rohre die Polarisationsebene um 9·85° Ventzke nach links, daher $[\alpha] = -97·6°$. Es liegt augenscheinlich ein Gemisch ergosterinartiger Stoffe vor. In den Mutterlaugen findet sich in kleiner Menge ein Körper vor, welcher kleine weiße Körnchen bildet. Dieselben wurden auf mechanischem Wege von dem krystallisierten Stoff getrennt und für sich aus Essigester umkrystallisiert. Der Stoff bildet mikroskopische Sphärokrystalle, welche den seinerzeit beim Fliegenpilz gefundenen gleichen.

Der Schmelzpunkt lag bei 115°, doch ist es fraglich, ob die Substanz rein war, da mit sehr kleinen Mengen gearbeitet werden mußte; doch liegt zweifellos ein Cerebrin vor. In den ersten Mutterlaugen von der Krystallisation der ergosterinartigen Stoffe findet sich ein gelbbraunes Harz und weiters ein gallertiger Körper vor, dessen Hauptmenge im Ätherauszug enthalten ist (siehe daselbst). Ein fünfter Körper wurde bei der Aufarbeitung der Fettsäuren gefunden. Die letzteren sind sehr dunkel gefärbt und vorwiegend flüssig. Die flüssigen Fettsäuren wurden nicht weiter untersucht, die festen hingegen durch Krystallisation gereinigt; sie enthalten einen Stoff, welcher nicht säureartiger Natur ist und wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther beim Ausschütteln der Seife nicht in jenes Lösungsmittel übergeht; er läßt sich von den Fettsäuren durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol, Äther und Chloroform trennen; er scheint den Ergosterinen nahezustehen, bildet ein weißes Pulver, welches mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eine violette, bald ins Braune übergehende Färbung, mit Chloroform und Schwefelsäure eine schwach rötliche Färbung liefert. Schmelzpunkt gegen 260° unter Zersetzung.

Der Ätherauszug erstarrt nach Beseitigung des Lösungsmittels breiig. Zunächst wurde versucht, durch Filtration an der Pumpe den festen und den zähflüssigen Anteil voneinander zu trennen. Es gelang auch, einige Gramme des letzteren abzusaugen; die Substanz ist harzartiger Natur und erstarrt allmählich zu einer gelbbraunen festen Masse. Das Harz ist in Alkohol, Äther und Essigester vollständig löslich, ebenso nach längerem Kochen in wässeriger Lauge. Die alkoholische Lösung wird durch alkoholisches Bleiacetat gelblich, durch Kupferacetat grün gefällt. Lauge färbt dunkler, beim Ansäuern erfolgt Aufhellung.

Säurezahl.....114·0,
Verseifungszahl.....178·4 (bei einstündiger Kochdauer).

Da eine Trennung des Harzes von dem zweiten Bestandteil durch Filtration bei Verarbeitung größerer Mengen nicht ausführbar war, weil sich die Filter verstopfen, wurde mit Rücksicht darauf, daß sich der gallertig ausgeschiedene Stoff gegen

Alkali als indifferent erwies, der Ätherauszug mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abgedunstet und die Masse mit Äther ausgeschüttelt, wobei der angeführte Stoff in das Ausschüttelungsmittel übergeht, während die Harzseife in Wasser gelöst bleibt. Die letztere wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich die Harzsäuren körnig abscheiden. Gut gewaschen und im indifferenten Gasstrom getrocknet, stellen sie ein blaßgelbliches Pulver dar. Mit Essigsäureanhydrid und nicht ganz konzentrierter Schwefelsäure gaben sie eine Rotbraunfärbung, die rasch in Grün übergeht.

Der in Äther lösliche Stoff wird nach Beseitigung des Äthers in heißem, etwas Alkali enthaltenden Alkohol gelöst, durch Wasser gefällt und abgesaugt. Diese Prozedur nimmt lange Zeit in Anspruch. Man saugt scharf ab, wäscht zur Beseitigung der Harzseife gut mit Wasser nach und trocknet im Vakuum. Ausbeute 13 *g*.

Zur Reinigung habe ich die Substanz nochmals in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt, filtriert und neuerdings mit Wasser gefällt. Ganz weiß konnte der Körper nicht erhalten werden. Er bildet in trockenem Zustand hornartige Stückchen, zerrieben ein blaßgelbliches Pulver und ist völlig amorph. Aus Äther und Alkohol scheidet er sich gallertig ab; fällt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so entsteht ein weißer, schleimiger Niederschlag. Chloroform und Schwefelsäure erzeugen eine Rotbraunfärbung; in Essigsäureanhydridlösung entsteht mit konzentrierter Schwefelsäure eine Grünfärbung, welche rasch in Rotbraun übergeht. Wird die Substanz mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft und der Rückstand mit Ammoniak behandelt, so entsteht eine rotgelbe Färbung. Diese Reaktionen würden für einen Körper aus der Gruppe der Ergosterine oder der Harzalkohole sprechen. Zu den ersteren dürfte der Stoff nicht gehören, da er amorph ist und erst gegen 250° unter Zersetzung schmilzt. Konzentrierte Salpetersäure wirkt ein unter Bildung eines gelben (Nitro-?) Produktes, welches aus Alkohol oder Aceton sich in amorphen Flocken ausscheidet. Eisenchlorid gibt keine Farbenreaktion. Mit Jodwasserstoff nach Zeisel behandelt, liefert die Substanz keine greifbare Menge Jodsilber. Hingegen wirkt Essigsäure-

anhydrid ein. Das Reaktionsprodukt ist amorph und trocknet über Kalk zu einer harten, glasigen Masse ein. Es läßt sich durch alkoholisches Kali leicht wieder verseifen. Der Körper, welcher stickstofffrei ist, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2542 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2367 *g* H_2O und 0·6878 *g* CO_2, daher H = 10·34%, C = 73·79%.

II. 0·2018 *g* Substanz gaben 0·1821 *g* H_2O und 0·5457 *g* CO_2, entsprechend 10·02% H und 73·75% C.

III. 0·2048 *g* Substanz gaben 0·1846 *g* H_2O und 0·5551 *g* CO_2, das sind 10·01% H und 73·92% C.

Diese Zahlen stimmen ungefähr auf die Formel $(C_6H_{10}O)_x$ oder besser auf die Formel $C_{31}H_{50}O_5$.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $(C_6H_{10}O)x$	Berechnet für $C_{31}H_{50}O_5$
H.....	10·12%	10·20%	9·96%
C.....	73·81	73·46	74·10.

Ich möchte für diesen Körper mit Rücksicht auf seine Herkunft und seine zweifellos alkoholische Natur den Namen Polyporol vorschlagen.

Der Alkoholauszug wird nach Beseitigung des Lösungsmittels mit Wasser aufgenommen, wobei eine kleine Menge einer phlobaphenartigen Substanz ungelöst bleibt. Dieselbe ist in Alkohol löslich, diese Lösung wird durch Kupferacetat bräunlichgrün, durch Bleiessig (erst nach längerem Stehen) gelblich, durch Eisenchlorid rotbraun gefällt. Nach Beseitigung dieses Körpers wurde die wässerige Lösung mit Bleiessig gefällt. Die ziemlich reichliche Fällung liefert nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff einen gelblichen Sirup, der vorwiegend aus amorphen Kohlehydraten besteht, wie sich aus dem Verhalten zu Fehling'scher Lösung vor und nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure ergibt. Eisenchlorid färbt wohl die Lösung etwas dunkler, doch tritt mit Leimlösung keine Fällung ein, so daß Gerbstoff höchstens in Spuren vorhanden sein kann. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird entbleit, mit Calciumcarbonat neutralisiert und eingedampft. Den dicken Sirup, welcher resultiert, versetzt man in der Wärme mit dem gleichen Volumen Holzgeist, worauf sich nach dem Erkalten und längerem Stehen ein krystallisierter

Körper abscheidet, welcher, aus heißem Holzgeist umkrystallisiert, farblose Nadeln bildet. Dieselben schmecken süß, sind optisch inaktiv, in Wasser leicht, in starkem Alkohol schwer löslich und schmelzen bei 166°. Es liegt somit Mannit vor. Die Menge desselben ist sehr klein (3 *g*). Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen allgemein die holzigen und lederigen Pilze gegenüber den fleischigen sehr arm an Mannit (beziehungsweise Mykose) zu sein. Ein Teil der Mutterlauge vom Mannit wurde nach Beseitigung des Lösungsmittels mit Phenylhydrazin behandelt und lieferte ein Osazon, welches nach vielfachem Krystallisieren bei 205° schmolz. Es ist also Traubenzucker vorhanden. In einem anderen Teil wurde mit Kaliumquecksilberjodid auf Cholin geprüft, jedoch entstanden nur Spuren einer Fällung.

Der Wasserauszug bildet eine braungelb gefärbte Lösung, welche eingedampft, filtriert und mit Alkohol gefällt wird. Es scheidet sich eine bräunliche, faserige Masse aus, welche zur Reinigung in heißem Wasser gelöst und aus der erkalteten, dann mit etwas verdünnter Salzsäure versetzten Lösung neuerdings durch Alkohol gefällt wird. Es fällt eine blaßgraugelbe faserige Masse aus, welche beim Trocknen im Vakuum sehr schrumpft und nachdunkelt. In Wasser ist sie unter starker Opaleszenz löslich, die Lösung klärt sich auf Zusatz von Lauge oder Säure. Jodlösung färbt schwach, aber doch deutlich blaugrau. Auch der ursprüngliche Pilz färbt sich auf dem Querschnitt (mit Ausnahme der Rinde und der Röhrenschicht) mit Jodlösung gleichförmig graublau. Fehling'sches Reagens wirkt auf die Lösung des Kohlehydrates nicht ein, wohl aber, wenn dieselbe vorher mit verdünnter Salzsäure gekocht worden war. Die Hydrolyse findet leicht statt. Mit Äther geschüttelt, zeigt die Lösung des Körpers Emulsionsbildung. Es liegt ein Körper der Inulin- oder Stärkegruppe vor. Außerdem findet sich im Wasserauszug noch Kaliumphosphat.

Aus dem mittels sechsprozentiger Lauge hergestellten Auszug läßt sich nach Winterstein[1] ein Kohlehydrat

[1] Berliner Berichte, 1895, I, p. 774.

gewinnen, welches von ihm Paraisodextran genannt wurde. Die Darstellung des Körpers bot dem genannten Autor keine Schwierigkeiten und er erhielt ein völlig weißes Endprodukt. Obwohl ich mich an seine Angaben bezüglich der Darstellungsweise gehalten habe, gelang es mir leider nicht, einen Körper mit vollkommen übereinstimmenden Eigenschaften zu erhalten. Ich hatte das mit den oben genannten Lösungsmitteln erschöpfte Material, und zwar nur die weißen, aus dem Innern des Pilzes stammenden Partien in Arbeit genommen. Bei der Behandlung mit Alkali erhielt ich aber eine bräunliche Lösung, aus der durch Essigsäure eine graugelbe Gallerte ausgefällt wurde, welche äußerst voluminös und kaum filtrierbar war. Schließlich brachte ich dieselbe auf Spitzbeutel und ließ, so gut es ging, die Flüssigkeit abtropfen, was immerhin einige Wochen erforderte. Die Gallerte wurde dann in Schalen bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet; sobald die Masse fest und krümelig geworden ist, wird sie zerrieben und kann jetzt ohne Schwierigkeit ausgewaschen werden, was zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther geschah. Das schließlich erhaltene Produkt bildete blaßgraugelbliche, harte Körnchen, welche auffallenderweise mit Schwefelsäure und Jod keine blaue Farbenreaktion geben. Die Ursache dieses von den Angaben Winterstein's abweichenden Verhaltens ist mir vorläufig nicht erklärlich.

Ich kann nicht schließen, ohne meinem Freunde, Herrn Dr. Karl Rechinger, für die Bereitwilligkeit zu danken, mit der er mir bei der Beschaffung und botanischen Bestimmung des Pilzmaterials behilflich war. Ebenso möchte ich meinem Assistenten, Herrn Ing. Albert Schaefer, für seine Mithilfe bei der vorliegenden Arbeit meinen Dank aussprechen.

Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Tetramethyldiamidobenzhydrol und über das Pinakon des Michler'schen Ketons

von

S. Fischl.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Oktober 1912.)

I.

Durch mehrtägige Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf das Tetramethyldiamidobenzhydrol bei Wasserbadtemperatur erhielten A. Rosenstiehl[1] und H. Weil[2] Hexamethyltriamidotriphenylmethan.[3] Eine Wiederholung dieses Versuches unter den Versuchsbedingungen von Rosenstiehl bestätigte dessen Angaben.

4 *g* Hydrol, in der theoretischen Menge (1·3 *cm*³) HCl (sp. Gew. 1·18) gelöst und auf 500 *cm*³ verdünnt, wurden 1 Tag am Wasserbad erhitzt und hierauf mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die zuerst intensiv blaue Lösung ist dann nur mehr schwach gefärbt; an der Wand des Kolbens zeigt sich eine Krystallabscheidung. Letztere, fein zerrieben und zweimal aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, schmolz bei 174 bis 175°, der Mischungsschmelzpunkt mit Leukokrystallviolett (durch Konden-

[1] Bull. Soc. Chim. Par. [3], *11*, 405 (1894); *13*, 275 (1895).

[2] Ber., *27*, 3316 (1894).

[3] Das Hydrol erfährt die Spaltung:

$$(CH_3)_2NC_6H_4CHOHC_6H_4N(CH_3)_2 = (CH_3)_2NC_6H_4CHO + C_6H_5N(CH_3)_2;$$

das Dimethylanilin kondensiert sich mit unzersetztem Hydrol sowie mit *p*-Dimethylamidobenzaldehyd zu Leukokrystallviolett.

sation von Dimethylanilin und Michler's Hydrol dargestellt) war 175 bis 177°. Das Spektrum des durch Oxydation mit Chloranil in alkoholischer Lösung entstandenen Farbstoffs erwies sich mit dem des durch Oxydation von Leukokrystallviolett erhaltenen identisch.

Ganz anders verläuft die Einwirkung bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure, worüber im folgenden berichtet werden soll.

24 *g* Hydrol wurden in etwa 60 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln und schwachem Erwärmen gelöst und am Wasserbad erhitzt. Ein Tropfen der braungelben Lösung zeigt noch nach 8 Stunden mit Ammoniak und Essigsäure die Hydrolreaktion; dieselbe ist nach zirka 36 Stunden vollständig verschwunden. (Durch Erhöhung der Temperatur wird zwar die Ausbeute erhöht, doch war bei einem 10 Stunden bei 130 bis 140° durchgeführten Kondensationsversuch die unten beschriebene Base nicht mehr krystallisiert zu erhalten.) Die abgekühlte Lösung wird in viel Wasser gegossen und mit verdünntem Ammoniak, doch so, daß die Flüssigkeit noch sauer bleibt, versetzt.

Es entsteht eine krystallinische Fällung (I), nach dem Trocknen rund 10 *g*, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol silberglänzende, ganz schwach grünliche, teilweise zu Drusen vereinigte Blättchen darstellt. Schmelzpunkt 173 bis 174°, neben Michler's Keton, welches 173° zeigte. Der Körper gibt die charakteristische Hydrolreaktion mit Zink und Essigsäure und durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung das Hydrol vom Schmelzpunkt 96°; I ist danach als Tetramethyldiamidobenzophenon identifiziert. Auch Rosenstiehl[1] hat übrigens gefunden, daß durch Erhitzen einer schwefelsauren Lösung des Hydrols auf 125° Michler's Keton, und zwar in etwa zwei Dritteln der theoretischen Ausbeute entsteht.

Nach dem Abfiltrieren fällt man mit konzentriertem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und nimmt die grünlichweiße klumpige Fällung sofort in Äther auf. Aus letzterem krystallisieren nach freiwilligem Verdunsten Drusen von

[1] Bull. Soc. Chim. Par., *13*, 273 (1895).

schwach grünlichen Nadeln, welche nach Umkrystallisation aus Benzol-Ligroin und schließlich mehrmals aus Alkohol fast farblos erhalten werden.

Die Base bildet aus Methylalkohol Büschel von feinen, seidenglänzenden Nadeln, aus heißem, mit wenig Ligroin versetztem Benzol farblose, kurze, schief abgeschnittene, kleine Prismen, welche konstant bei 212 bis 213° (Apparat von Roth) schmelzen.[1] Sie ist leicht löslich in Benzol, weniger in Aceton, noch schwieriger in Äthyl- und Methylalkohol. Die Löslichkeit in heißem Alkohol ist ungefähr zehnmal geringer als die von Michler's Keton, so daß durch Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel Reinigung leicht zu erzielen ist.

Die Analysen der zuletzt aus Alkohol krystallisierten, schwefelfreien Substanz ergaben:[2]

I. 0·1717 *g* ....0·1165 *g* H_2O, 0·4949 *g* CO_2.
II. 0·1802 *g* ....0·1268 *g* H_2O, 0·5209 *g* CO_2.
III. 0·1736 *g* ....0·1228 *g* H_2O, 0·5018 *g* CO_2.
IV. 0·1732 *g* ....0·1239 *g* H_2O, 0·4982 *g* CO_2.
V. 0·1722 *g* ....0·1195 *g* H_2O, 0·4964 *g* CO_2.
VI. 0·1939 *g* ....19·1 *cm*³ N ($t = 20·5°$, $b = 749·5$ *mm*).
VII. 0·2162 *g* ....21·05 *cm*³ N ($t = 20·0°$, $b = 754·5$ *mm*).
CH_3-Bestimmung nach Herzig und Hans Meyer:
VIII. 0·1521 *g* ....0·5059 *g* AgJ.
IX. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung von Bromoform (puriss. Merck) $K = 144·0$:

---

[1] Während der Korrektur erhielt ich von Herrn Dr. A. Conzetti die Mitteilung, daß derselbe über die Entstehung einer bei 206 bis 207° schmelzenden Leukobase aus Michler's Hydrol und konzentrierter Schwefelsäure (bei 120 bis 125°) auf der 93. Jahresversammlung der Schweiz. Naturforsch. Gesellschaft in Basel 1910 berichtet hat.

[2] Sämtliche Bestimmungen wurden zur Feststellung der Versuchsfehler unter denselben Bedingungen auch mit reinem Tetramethyldiamidobenzophenon ausgeführt. (Berechnet für Michler's Keton: C 76·06, H 7·51, N 10·47, CH_3 22·40%, Molekulargewicht 268). Bei den etwas zu hohe C-Werte ergebenden Verbrennungen I bis III war PbO_2 im Porzellanschiffchen vorgelegt worden, doch zeigte sich, daß auf diese Weise die Stickoxyde nicht vollständig absorbiert wurden. (Gefunden für Michler's Keton: C 76·62, H 7·67.) Bei IV und V befand sich die auf 160 bis 180° erhitzte PbO_2-Schicht frei im Rohr; gefunden: C 76·21%. Die weiteren Kontrollwerte für Michler's Keton waren: N 10·92, CH_3 19·3%, Molekulargewicht (0·2201 *g* in 33·511 *g* Bromoform) $M = 280$.

1. 0·2950*g* in 46·397*g* Bromoform ergaben eine Erniedrigung $\Delta = 0·170°$ (Mittel aus je 7 Ablesungen).

2. 0·4923*g* in 46·397*g* Bromoform ergaben eine Erniedrigung $\Delta = 0·265°$ (Mittel aus je 7 Ablesungen).

In 100 Teilen:

	Gefunden								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
C	78·60	78·83	78·82	78·44	78·61	—	—	—	—
H	7·60	7·87	7·91	8·00	7·77	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	11·15	11·12	—	—
CH_3	—	—	—	—	—	—	—	21·22	—
Mol. Gew.	—	—	—	—	—	—	—	—	1. 539 2. 577

	Berechnet für $C_{34}H_{40}ON_4$ ($C_{17}H_{20}ON_2 + C_{17}H_{22}ON_2 - H_2O$)
C	78·39
H	7·74
N	10·79
CH_3	23·09 ($7\,CH_3 = 20·2$)
Mol. Gew.	520·5

Die Analysen stimmen also auf die Werte 1 Keton + 1 Hydrol $- H_2O$. Der Körper 2 Hydrol $- H_2O$, das Anhydrid des Tetramethyldiamidobenzhydrols, ist bereits von Möhlau und Heinze[1] und O. Fischer und Weiss[2] dargestellt worden. Das von mir nach der etwas abgeänderten Vorschrift von Möhlau und Heinze (Michler's Hydrol wird 4 Stunden auf 110° erhitzt, zur Entfernung von unverändertem Hydrol mit kaltem Alkohol, in welchem das Anhydrid sehr schwer löslich ist, digeriert und der bereits krystallinische getrocknete Rückstand aus Benzol-Ligroin krystallisiert) erhaltene Anhydrid, schöne prismatische Krystalle, Schmelzpunkt 202 bis 204° (Apparat von Roth), ist sicher von der obigen Base verschieden; durch Essigsäure wird es schon in der Kälte, besonders leicht bei schwachem Erwärmen unter prachtvoller Blaufärbung in das Hydrol zurückverwandelt.

Daß bei der obigen Kondensation das durch die konzentrierte Schwefelsäure gebildete Michler'sche Keton in Reaktion

[1] Ber., *35*, 361 (1902).

[2] Zeitschr. Farbenind., *1*, 1 (1902).

getreten ist, zeigt folgender Versuch: Setzt man bei der Kondensation von vornherein Keton hinzu, bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen, so wird die Ausbeute ganz wesentlich erhöht. So wurden aus 10 *g* Hydrol und 10 *g* Keton 7·1 *g* einmal aus Äther umkrystallisierter Base, d. i. über 70% des Hydrols, erhalten, während unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne Keton, die Ausbeute höchstens 38%, meist aber um 20% betrug. Bei den späteren Darstellungen wurden deshalb vorteilhaft Gemenge von 1 Teil Hydrol und 1 Teil Keton verwendet (vgl. auch p. 342, Fußnote 1).

Aus Tetramethyldiamidobenzophenon allein konnte durch Erhitzen mit Schwefelsäure (Versuchsbedingungen wie früher) keine Spur der Base erhalten werden.

Demnach ist die Bruttoformel 1 Keton + 1 Hydrol — H_2O sichergestellt.

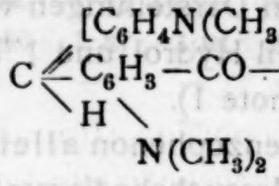
Durch das im folgenden beschriebene Verhalten ist die Base weiter als Leukobase eines Farbstoffs der Triphenylmethanreihe charakterisiert.

Der Körper löst sich fast farblos in verdünnten Säuren. Durch zehnstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure, ebenso durch 14stündiges Erhitzen mit dreiprozentigem alkoholischen Kali bleibt er unverändert. Im ersten Versuche werden nach Fällen der Lösung mit Alkali und Umkrystallisieren des weißen flockigen Niederschlages aus Äther oder Methylalkohol, im zweiten direkt aus der erkaltenden alkoholischen Lösung die farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 212 bis 213° zurückerhalten.

Erwärmt man die alkoholische Lösung der Base mit Chloranil, so erhält man ein intensives grünstichiges Blau. Ebenso leicht erfolgt die Oxydation mit PbO_2. 0·5 *g* Base, in Essigsäure und einigen Tropfen Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, wurden mit der theoretischen Menge PbO_2 versetzt und eine Viertelstunde auf 30 bis 40° erwärmt. Die schön grünlichblaue Lösung, mit Natriumsulfat gefällt und vom Bleisulfat filtriert, schied durch Zusatz von Zinkchloridlösung 1 : 1 und Kochsalz das Zinkchloriddoppelsalz des Farbstoffes in Form von grünlichblauen Flocken aus, die nach dem Trocknen kupferigen Glanz annehmen. Die wässerige Lösung

des Zinkchloridsalzes färbt auf tannierte Baumwolle, auf Wolle und Seide ein stark grünstichiges Blau. Die Ausfärbungen zeigen das Verhalten von Farbstoffen der Triphenylmethanreihe: sie werden durch Hydrosulfitlösung beim Kochen entfärbt, die Farbe kehrt nicht an der Luft, wohl aber durch Kaliumpersulfat wieder.[1]

Mithin ist die Formel



für die Leukobase anzunehmen. Die CO-Gruppe dürfte sich hierbei in *o*-Stellung zum Methankohlenstoff befinden; dafür sprechen folgende Gründe:

1. Nach Noelting[2] findet die Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit *p*-substituierten Aminen in schwefelsaurer Lösung in *m*-Stellung zur NH_2-Gruppe statt.

2. Die starke Verschiebung der Farbe nach Blau gegenüber Malachitgrün deutet auf *o*-Substitution im nicht amidierten Kerne des Malachitgrüns.[3]

3. Die Leukobase konnte weder mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung[4] noch mit salzsaurem Phenyl-

[1] Ergänzend sei erwähnt, daß auch die Kondensation mit dem nicht substituierten Benzophenon bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt werden konnte, doch gelang es bisher nicht, die Leukobase (hellgrünliches Pulver) krystallisiert zu erhalten, weshalb eine Analyse unterblieb. Ich bemerke daher nur noch, daß die Base durch Oxydation mit Chloranil eine dem Chromgrün (aus Hydrol und Benzoësäure) in der Nuance sehr ähnliche dunkelgrüne Farbstofflösung gibt. Kondensationsversuche mit anderen aromatischen Ketonen sind in Aussicht genommen.

[2] Ber., *24*, 3126, 3136 (1891).

[3] Noelting und Gerlinger, Ber., *39*, 2041 (1906); Bielecki und Koloniew, Zentr., 1908 — II, 876; O. Fischer und Schmidt, Ber., *17*, 1889; siehe auch z. B. D. R. P. Nr. 90881. — Bemerkenswert ist noch die Alkaliechtheit der Wollfärbungen, welche etwa der des damit verglichenen Cyanols *AB* (Cass.) gleichkommt.

[4] Es wurden zwei Versuche angestellt: *a*) 8 stünd. Erwärmen der alkoholischen Lösung von 1 Mol Base und $1^1/_2$ Mol salzsaurem Hydroxylamin am Rückfluß bei Gegenwart einiger Tropfen konzentrierter HCl; *b*) 10 stünd. Erwärmen bei Gegenwart von überschüssigem Kali.

hydrazin in salzsaurer Lösung in Reaktion gebracht werden. In beiden Fällen wurde die unveränderte Base, charakterisiert durch Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt, zurückerhalten. Tetramethyldi-*o*-amidobenzophenon liefert ebenfalls kein Oxim und Phenylhydrazon.[1]

II.

Da nach Feststellung der Bruttoformel der beschriebenen Base vom Schmelzpunkt 212 bis 213° zunächst mit der Möglichkeit gerechnet worden war, daß ein Pinakolin des Tetramethyldiamidobenzophenons von derselben empirischen Formel vorliege, welches sich nach der Gleichung $C_{17}H_{20}ON_2 + C_{17}H_{22}ON_2 - H_2O = C_{34}H_{40}ON_4$ gebildet haben könnte (obzwar die direkte Bildung von Benzpinakolinen aus Benzhydrol und Benzophenon mit wasserentziehenden Mitteln von Thörner und Zincke[2] vergeblich versucht wurde), wurde das Pinakon des Michlerschen Ketons dargestellt; es zeigte sich, daß dieses durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure einen von der Leukobase gänzlich verschiedenen Körper gibt.

Pinakon des Tetramethyldiamidobenzophenons

$$\begin{array}{l} OH—C=[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \\ | \\ OH—C=[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \end{array}$$

Für die Reduktion des Ketons kamen in Betracht:

1. Zink in essigsaurer Lösung nach Zagoumenny.[3]

In eine Lösung von 10 *g* Michler's Keton (Kahlbaum) in 100 *cm*³ Essigsäure (5 Teile Eisessig, 1 Teil Wasser) wurden 20 *g* Zn innerhalb einer Viertelstunde eingetragen und 1 Stunde am Wasserbad erwärmt. Durch Verdünnen mit Wasser wurde eine starke krystallinische Fällung von unverändertem Keton erhalten; der abfiltrierte Niederschlag wurde in derselben Weise 2 Stunden am Rückflußkühler reduziert und dies ein drittes Mal wiederholt, doch war noch immer reichlich unverändertes Keton vorhanden, weshalb diese Darstellungsmethode nicht weiter verfolgt wurde.

2. Zink und Schwefelsäure.[4] Zu einer Lösung von 30 *g* Keton in 120 *cm*³ 37 volumprozentiger Schwefelsäure und 150 *cm*³

[1] Bertram, J. pr. Chem., *65*, 327 (1902).
[2] Ber., *11*, 65.
[3] Ber., *14*, 1402; Elbs und Schmitz, J. pr. Chem., *51*, 591 (1895).
[4] Linnemann, Ann., *133*, 1.

H_2O wurden 30 *g* 78prozentiger Zinkspäne innerhalb einer Viertelstunde bei Zimmertemperatur[1] zugesetzt; die Flüssigkeit wird unter lebhafter Wasserstoffentwicklung grünlich, schließlich blaugrün. Die filtrierte Lösung wird nun mit konzentriertem überschüssigen Ammoniak bis zur Lösung des Zinkhydroxyds versetzt und der getrocknete Niederschlag mit Benzol erschöpft. Durch starkes Konzentrieren der benzolischen Lösung wurden 24·2 *g* krystallinischer gelblicher Rückstand erhalten; derselbe wurde nach Extraktion mit Alkohol im Soxleth (wodurch das bei der Reduktion gleichzeitig entstehende Tetramethyldiamidobenzhydrol quantitativ entfernt wird) schneeweiß (8·3 *g* Rohpinakon, Schmelzpunkt 190 bis 195°). Durch Krystallisation aus Benzol-Alkohol und schließlich aus Chloroform-Alkohol resultierten so weiße, stark glänzende, millimeterlange Nadeln, die sich bei längerem Verweilen am Licht gelb färben.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung, der Schmelzpunkt zeigte sich also von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig; bei Bestimmungen, in welchen die Temperaturerhöhung um 1° in etwa 10 Sekunden erfolgte (Apparat von Roth), schmolzen 3 Fraktionen aus Chloroform-Alkohol (die exsikkatortrocken für die folgenden Analysen verwendet wurden) gleichzeitig unter vorheriger Gelbfärbung bei 193 bis 195° u. Z.

3. Derselbe Körper entsteht durch Reduktion des Ketons mit Zink und Salzsäure. (20 *g* Keton, in 150 cm^3 konzentrierter HCl gelöst, 40 *g* Zinkspäne innerhalb einer Viertelstunde eingetragen, 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen lassen.) Die Ausbeute ist etwas höher (30 bis 40% Rohpinakon).

4. Endlich wurde die Darstellung des Pinakons durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung nach den Versuchsbedingungen von Escherich und Moest (Zeitschr. Elektroch., *8*, 849) wiederholt.

Die angewandte Lösung enthielt 20 *g* Keton (Kahlb.) in 80 cm^3 37 gewichtsprozentiger Schwefelsäure und 100 cm^3 H_2O; die Kathode bildete ein mit Methylalkohol reduziertes Kupferblech von 60 cm^2 Oberfläche, die Anode ein

[1] Durch separate Versuche wurde festgestellt, daß eine Erhöhung der Zinkmenge die Ausbeute nicht vergrößert und Temperaturerhöhung (halbstündiges Erhitzen unter Rückfluß) durch Bildung schmieriger Reaktionsprodukte die Krystallisation erschwert.

Platinblechstreifen. $D_{100} = 1 \cdot 5$ A. Die bei Zimmertemperatur ausgeführte Elektrolyse wurde nach Durchgang der $1\,^1/_2$ fachen theoretischen Strommenge unterbrochen, die verdünnte Lösung mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak gefällt und der getrocknete gelbliche Niederschlag wie früher mit Alkohol extrahiert.

Der durch Umkrystallisieren des weißen Extraktionsrückstandes aus Chloroform-Alkohol erhaltene Körper erwies sich mit dem früheren identisch:[1] Er zeigte die Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure (siehe p. 346), war (auch nach weiterem zweimaligen Krystallisieren aus Benzol) bei 195° klar geschmolzen, der Mischungsschmelzpunkt mit dem obigen nach Reduktionsmethode 2 dargestellten Pinakon lag bei 192 bis 195° u. Z.

I. 0·1753 *g* ....0·1226 *g* H_2O und 0·4896 *g* CO_2.
II. 0·1726 *g* ....0·1209 *g* H_2O und 0·4797 *g* CO_2.
III. 0·1715 *g* ....0·1209 *g* H_2O und 0·4777 *g* CO_2.
IV. 0·2097 *g* ....19·6 *cm*³ N ($t = 20 \cdot 0°$, $b = 741$ *mm*).
V. 0·2224 *g* ....20·8 *cm*³ N ($t = 18 \cdot 5°$, $b = 745$ *mm*).
VI. Molekulargewichtsbestimmung:
1. 0·2046 *g* in 43·013 *g* Bromoform $\Delta = 0 \cdot 147°$ (Mittel aus je fünf Ablesungen).
2. 0·3102 *g* in 70·549 *g* Bromoform $\Delta = 0 \cdot 127°$ (Mittel aus je fünf Ablesungen).

In 100 Teilen:

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	
C	76·17	75·80	75·97	—	—	—	
H	7·83	7·84	7·89	—	—	—	
N	—	—	—	10·48	10·60	—	
						1.	2.
Mol. Gew.	—	—	—	—	—	466	499

	Berechnet für $C_{34}H_{42}O_2N_4$
C	75·77
H	7·86
N	10·43
Mol. Gew.	538·5

[1] Escherich und Moest, welche den Schmelzpunkt des von ihnen dargestellten Körpers zu 210 bis 211° angeben, erwähnen nicht die charakteristische Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure.

Das Pinakon ist ziemlich löslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, praktisch unlöslich in Alkohol. Durch Lösen in soviel heißem Benzol, daß nach dem Versetzen mit Ligroin die Flüssigkeit noch klar bleibt, erhält man nach längerem Stehen besonders schön ausgebildete Nadeln. In Essigsäure ist es in der Kälte fast farblos, beim Erhitzen blau löslich. Charakteristisch ist seine tief dunkelrote Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure.

2 *g* des nach Methode 4 dargestellten, aus Benzol-Petroläther umkrystallisierten Pinakons wurden mit 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden auf 115 bis 120° erhitzt. Die zuerst tiefrote Lösung hellt sich nach kurzer Zeit auf und wird schließlich hellbräunlich. Nach Verdünnen wird mit Ammoniak gefällt, der bräunlichweiße Niederschlag in Äther aufgenommen, der ätherische krystallinische Rückstand in heißem Benzol unter Zusatz von Tierkohle gelöst und die eingedampfte Lösung mit Petroläther versetzt. Nach Absetzen eines feinkrystallinischen Bodensatzes, von welchem abgegossen wurde, krystallisieren nach längerem Stehen gut ausgebildete Drusen gelblicher glänzender Prismen, welche nach vorherigem Zusammensintern bei 232 bis 233° (unkorr.) klar geschmolzen sind. Die Abscheidung derselben Krystalle war aus den beim Umkrystallisieren des Rohpinakons nach Darstellung 2 bis 4 durch Eindampfen erhaltenen benzol-alkoholischen und chloroformalkoholischen Mutterlaugen beobachtet worden.

So hatten sich bei Darstellung 2 nach längerem Stehen der benzol-alkoholischen Mutterlaugen schön ausgebildete, stark glänzende gelbliche Prismen ausgeschieden, deren Mischungsschmelzpunkt mit obigem Körper bei 232° lag. Aus den eingeengten benzol-alkoholischen Mutterlaugen bei Darstellung 4 waren dieselben Krystalle angeschossen, welche, nochmals aus Benzol-Ligroin krystallisiert, bis $^1/_2$ *cm* lange, farblose, zu Drusen angeordnete Prismen (Schmelzpunkt zirka 231° nach vorheriger schwacher Bräunung und Sinterung) ergaben, deren Mischung mit obigem Körper, nach starker Zusammensinterung bei 228°, ebenfalls bei zirka 232° klar geschmolzen war.

Durch nochmalige Krystallisation aus Aceton, in welchem der Körper schwer löslich ist, konnte er farblos vom selben Schmelzpunkt erhalten werden; er löst sich im Gegensatz zum

Pinakon vollständig farblos in konzentrierter Schwefelsäure.

Die folgenden vorläufigen Analysen sind mit den aus Benzol-Ligroin erhaltenen lufttrockenen Krystallen, welche Krystallbenzol enthalten, ausgeführt, und zwar wurde für IV das bei der Pinakondarstellung 2 aus der Mutterlauge gewonnene, für I bis III das nach p. 346 durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Pinakon dargestellte Präparat verwendet.

I. 0·1694 *g* ....0·1184 *g* H_2O und 0·5006 *g* CO_2.
II. 0·1729 *g* ....0·1207 *g* H_2O und 0·5081 *g* CO_2.
III. 0·2206 *g* ....19·2 *cm³* N (24·0°, 744·5 *mm*).
IV. Gewichtsabnahme von 0·2983 *g* bei 95 bis 100°: 0·0403 *g*.

Qualitativer Nachweis von Krystallbenzol: Etwa 0·7 *g* wurden in einem in einer Röhre befindlichen Schiffchen unter Überleiten eines getrockneten Luftstromes auf 110 bis 120° erhitzt, wodurch die stark glänzenden Nadeln matt werden, ohne ihre Form zu ändern; vorgelegt war eine mit Nitriersäure (1 Teil konzentrierte H_2SO_4, 1 Teil konzentrierte HNO_3) beschickte, durch fließendes Wasser gekühlte Kühlschlange. Nach einigen Stunden wurde das Säuregemisch mit Wasser verdünnt, wonach der Nitrobenzolgeruch sehr deutlich zu konstatieren war, besonders intensiv nach Verdampfen des ätherischen Auszugs; mit dem aus dem gelblichen Rückstand des letzteren durch Zusatz von konzentrierter HCl und Zn, Verdünnen, Alkalischmachen, Ausäthern und Verdampfen des Auszugs erhaltenen Anilin wurde schließlich die Chlorkalkreaktion ausgeführt.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{34}H_{40}ON_4+C_6H_6$
	I	II	III	IV	
C	80·59	79·96	—	—	80·20
H	7·82	7·81	—	—	7·74
N	—	—	9·67	—	9·38
C_6H_6	—	—	—	13·51	13·04

Nach der Entstehungsweise und den Analysenresultaten dürfte also ein Pinakolin des Michler'schen Ketons vorliegen; die nähere Untersuchung dieses Körpers, welche aus Materialmangel bisher nicht durchgeführt wurde, sei vorbehalten. — Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß der Körper von der aus dem Hydrol erhaltenen Base vom Schmelzpunkt 212 bis 213° verschieden ist; erwähnt sei noch, daß seine essigsaure Lösung, mit PbO_2 versetzt, nach Auftreten einer schwach braungrünen Verfärbung hellbräunlich und durchsichtig bleibt (vgl. dagegen

den unter gleichen Bedingungen ausgeführten Parallelversuch mit der Leukobase p. 341). —

Die oben gegebene Konstitution des Pinakons wird durch die glatt erfolgende Spaltung mit alkoholischem Kali, bei welcher Tetramethyldiamidodiphenylketon und -hydrol entstehen, bestätigt.

Spaltung des Pinakons mit alkoholischem Kali.

1·5 *g* wurden mit 150 *cm*³ zehnprozentigem alkoholischen Kali 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Pinakon löst sich schon nach kurzer Zeit unter Gelbfärbung der Flüssigkeit. Die filtrierte Lösung wurde eingeengt, mit viel Wasser gefällt und der krystallinische Niederschlag filtriert; letzterer, auf dem Filter sorgfältig mit Wasser alkalifrei gewaschen und im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet, wog 1·38 *g*.

Da Vorversuche ergeben hatten, daß das Hydrol bedeutend leichter als das Keton in Alkohol löslich ist, wurde die hydrolhaltige Fällung (dieselbe löst sich noch ziemlich stark blau in heißem Eisessig) aus Alkohol umkrystallisiert und so farblose, silberglänzende Blättchen erhalten, welche durch die folgenden Eigenschaften als Michler's Keton gekennzeichnet werden konnten:[1] 1. Schmelzpunkt 173·5 bis 175°; 2. Erwärmen mit Zn und Essigsäure: charakteristische Färbung des Hydrols; 3. überdies wurde nach der Vorschrift von Münchmeyer[2] das Oxim dargestellt (1 Teil Keton, 1½ Mol. salzsaures Hydroxylamin, 1 Tropfen konzentrierte Salzsäure 10 Stunden in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler erhitzt) und mit dem aus reinem Michler'schen Keton bereiteten verglichen. Die alkoholische Lösung scheidet gut ausgebildete makroskopische Krystalle aus, welche aus Alkohol-Ligroin (ebenso wie das aus dem Keton dargestellte Präparat) umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt genau gleichzeitig bei 231 bis 233° unter Zersetzung.

[1] Eine Elementaranalyse wurde nicht ausgeführt, weil die Unterschiede in den Prozentgehalten gegenüber dem Pinakon sehr gering, sämtlich unter 0·4% sind.

[2] Ber., *19*, 1845; *20*, 228 (1887).

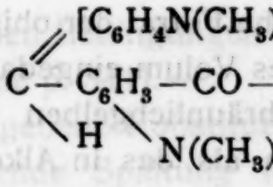
Das verdünnt alkoholische Filtrat der obigen Fällung mit Wasser wurde auf ein kleines Volum eingedampft und schied eine geringe Menge eines bräunlichgelben krystallinischen Niederschlages aus, der sich als das in Alkohol viel leichter lösliche Hydrol erwies: 1. Aus Benzol-Ligroin krystallisiert, zeigte er den Schmelzpunkt 99 bis 101°; 2. Eisessig löste schon in der Kälte mit intensiv blauer Farbe; 3. einprozentige ätherische Pikrinsäurelösung, mit der ätherischen Lösung der Base vermischt, gab sofort den charakteristischen malachitgrünen, aus mikroskopischen (in der Aufsicht dunkelvioletten) Nädelchen bestehenden Niederschlag des von Natanson und Müller[1] beschriebenen Pikrats.

Natriumamalgam reduziert das Pinakon in alkoholischer Suspension zu Hydrol: 1 Teil Pinakon wurde in der etwa 500fachen Menge Alkohol aufgeschwemmt und mit 100 Teilen dreiprozentigem Natriumamalgam zirka 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Schon nach einer Viertelstunde erfolgt vollständige Lösung unter Gelbfärbung. Durch Versetzen der stark eingedampften alkoholischen Lösung mit viel Wasser fällt ein aus unregelmäßigen Nadeln bestehender Niederschlag vom Schmelzpunkt 97 bis 100°, welcher in Essigsäure schon in der Kälte intensiv blau, in konzentrierter Schwefelsäure (wie das Hydrol) mit stark gelber Farbe löslich ist. Weiter wurde das oben beschriebene charakteristische Pikrat des Hydrols dargestellt.

Zusammenfassung.

Die Angabe in der Literatur, daß aus Tetramethyldiamidobenzhydrol durch verdünnte Mineralsäuren Leukokrystallviolett entsteht, wurde bestätigt. Dagegen bewirkt überschüssige konzentrierte Schwefelsäure unter den angeführten Versuchsbedingungen zunächst die Bildung von Michler's Keton, welches sich mit unverändertem Hydrol zu einer bei der Oxydation einen grünblauen Farbstoff gebenden Leukobase der Triphenylmethanreihe von der Formel

[1] Ber., *22*, 1875 (1889).



kondensiert. — Das Pinakon des Tetramethyldiamidobenzophenons wurde durch Reduktion des letzteren mit Zink in schwefelsaurer und salzsaurer Lösung sowie durch elektrolytische Reduktion dargestellt und seine Konstitution durch Spaltung in Keton und Hydrol mittels alkoholischen Kalis nachgewiesen.

Es ist mir schließlich eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. G. v. Georgievics für vielfache Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XXXI.

Zur Frage der Reinheit des internationalen Radiumstandards

von

E. Haschek und O. Hönigschmid.

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1912.)

Bekanntlich hatte es Frau M. Curie im Auftrage des internationalen Kongresses für Radiumforschung in Brüssel 1910 übernommen, aus reinstem Radiumchlorid einen internationalen Radiumstandard herzustellen. Im März dieses Jahres wurde in Paris durch die internationale Radiumstandardkommission eine Vergleichung dieses inzwischen fertiggestellten Curie'schen Standards mit den Wiener Standardpräparaten vorgenommen, die von dem einen von uns aus dem zur Atomgewichtsbestimmung des Radiums benutzten Radiumchlorid hergestellt worden waren. Die aktinometrische Vergleichung der beiden ganz unabhängig voneinander dargestellten Standardpräparate ergab deren vollkommene Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit der angewandten Methoden, die mit 3 pro Mille angenommen wird.

Auf Grund des Ergebnisses der aktinometrischen Vergleichung wäre anzunehmen, daß die beiden Präparate, d. h. der Curie'sche internationale Standard sowie der Wiener Vergleichsstandard den gleichen Reinheitsgrad besitzen. Über die Herstellung des Curie'schen Standardpräparates wurde bisher nichts näheres mitgeteilt, doch ist als sicher zu erwarten, daß Frau M. Curie bei der Reinigung ihres Materials genau so verfuhr,

wie sie es seinerzeit im Jahre 1907[1] gelegentlich ihrer letzten Atomgewichtsbestimmung des Radiums ausführlich beschrieben hat. Dasselbe Reinigungsverfahren, nämlich oft wiederholte Krystallisation des Chlorids aus verdünnter Salzsäure, wurde auch bei der Herstellung der Wiener Standards angewendet, weshalb es nicht zu verwundern wäre, daß man auf beiden Seiten zu Präparaten von gleichem oder nahezu gleichem Reinheitsgrade gelangte.

Frau M. Curie konnte in ihren reinsten Radiumpräparaten, die sie zur Atomgewichtsbestimmung verwendete, Barium auf spektroskopischem Wege nachweisen. Es blieb nun die Frage zu entscheiden, ob auch die Wiener Standards noch Barium in spektroskopisch nachweisbarer Menge enthalten und ob es möglich ist, auf spektroskopischem Wege den Bariumgehalt wenigstens der Größenordnung nach zu bestimmen.

Zur Untersuchung standen uns zur Verfügung das reinste Radiumbromid, das, wie in der Untersuchung (Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung, Nr. XXIX[2]) näher ausgeführt wird, bereits 25mal krystallisiert worden war und das bei der Analyse für das Atomgewicht des Radiums den Wert Ra = 225, 97 ergab, weiters die letzte Mutterlauge von diesem Bromid, in welcher sich alle Verunreinigungen des Ausgangsmaterials — dieses war das zu der früheren Atomgewichtsbestimmung und zur Herstellung der Standards verwendete Radiumchlorid — angesammelt haben müßten.

Zur Ausführung der Prüfung auf Barium wurde eine Reihe von spektroskopischen Aufnahmen gemacht.

Das Spektrum wurde mit einem großen Rowland'schen Gitter mit 15 Fuß Krümmungsradius und 20000 Linien pro Zoll, 72000 auf der geteilten Fläche, aufgenommen. Eingestellt war etwa auf die Wellenlänge 4500 AE., so daß die Ba-Linie 4554 in die Plattenmitte fiel. Die Expositionszeit betrug 5 Minuten, gegen die normale von 3 Minuten, die in der fraglichen Gegend reichlich genügt, um durchexponierte Aufnahmen zu erzielen. Die Folge dieser langen Expositionszeit war, daß der Platten-

[1] M. Curie, Le Radium, *4*, 349 (1907).

[2] Diese Sitzber., *121* (1912).

grund zwischen den Linien bereits Lichtwirkung zeigte, so daß jedenfalls keine merkbare Linie unterexponiert geblieben sein kann. Als Lichtquelle diente der Funken eines Hochspannungstransformators auf 10.000 Volt mit einer Leistung von 2500 Watt.

Da das Barium zu den meist verbreiteten Körpern gehört und in spektroskopischen Mengen fast immer nachweisbar ist, war die erste Schwierigkeit, die zu überwinden war, die, eine Ba-freie Elektrode zu finden. Es gelang dies durch Benützung einer Stange elektrolytischen Kupfers, das sich als vollkommen Ba-frei erwies. Die Stange war etwa 7 *mm* dick, wurde in zirka 2 bis 3 *cm* lange Stücke zerschnitten, auf der Drehbank an einem Ende glatt abgedreht und dann mit Rillen versehen, um ein sicheres Haften der aufgetragenen Lösung zu gewährleisten.

Für die erste Aufnahme diente das reinste uns zur Verfügung stehende Radiumbromid. Es lag damals in Form von Radiumnitrat vor und davon wurde eine Lösung verwendet, die in 1 cm^3 8·0 *mg* $Ra(NO_3)_2$ oder 5·3 *mg* Ra-Metall enthielt. Mittels einer Quarz-Tropfpipette, die pro Kubikzentimeter 40 Tropfen gab, wurde ein Tropfen der Lösung, mithin zirka 0·15 *mg* Ra met. auf die durch den elektrischen Funken angewärmte Kupferelektrode aufgetragen.

In der photographischen Aufnahme dieses Spektrums konnte keine Spur der Ba-Linie 4554, 24 entdeckt werden. Das Präparat war demnach unbedingt spektroskopisch Ba-frei.

Da nun geringe Mengen von Barium das Atomgewicht des Radiums schon stark beeinflussen — es bewirkt ja die Beimengung von 0·1% Ba bereits eine Erniedrigung des Atomgewichtes des Ra um eine Einheit der ersten Dezimale — so war es wichtig, festzustellen, in welcher Verdünnung Barium unter unseren Versuchsbedingungen noch mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Zu diesem Zwecke wurde eine Bariumchloridlösung hergestellt, deren Ba-Gehalt 0·1% des Radiumgehaltes der von uns zur ersten Aufnahme verwendeten Ra-Lösung betrug; sie enthielt demnach in 1 cm^3 0·008 *mg* $BaCl_2$ oder 0·0053 *mg* Ba met. Ein Tropfen dieser Lösung,

enthaltend zirka 0·00015 *mg* Ba met., wurde in der oben beschriebenen Weise auf eine frische Elektrode aufgetragen und das Spektrum aufgenommen. Erwähnt sei noch, daß zum Vergleich auf derselben Platte das Spektrum der reinen Kupferelektrode und das Bogenspektrum des Eisens aufgenommen wurden, was natürlich auch schon bei dem ersten Versuche mit reinem Radiumsalz geschah. Auf der entwickelten Platte war schon mit freiem Auge die Ba-Linie 4554, 24 wenn auch schwach so doch deutlich wahrnehmbar, noch deutlicher trat sie bei vergrößerter Projektion hervor, während sie im Spektrum der reinen Cu-Elektrode vollständig fehlte.

Aus diesem Versuche ergibt sich, daß der Bariumgehalt des untersuchten Radiumpräparates jedenfalls weniger als 0·1% betragen muß, da sonst in der Aufnahme des Radiumspektrums auch die Ba-Linie erscheinen müßte, denn es liegt absolut kein Grund zu der Annahme vor, daß die Bariumlinie durch das vorherrschende Radiumspektrum verdeckt werden könnte. Bei Metallen sind unseres Wissens bisher solche Auslöschungen des Spektrums durch ein anderes nicht beobachtet worden.

Da es sich bei der Reinigung des Radiummaterials um eine fraktionierte Krystallisation handelt, durch die nur allmählich eine Entfernung des Bariums bewirkt wird, so ist anzunehmen, daß es erst nach einer unendlichen Zahl von Krystallisationen gelingen würde, den Bariumgehalt auf Null herabzudrücken. Enthielt daher das für die Herstellung der Standards und die erste Atomgewichtsbestimmung verwendete Chlorid noch etwas Barium, so war zu erwarten, daß sich dasselbe in den letzten Mutterlaugen des Bromids nach 25maliger Krystallisation desselben in spektroskopisch nachweisbarer Menge angesammelt hat. Wir untersuchten deshalb diese Mutterlauge, die etwa 75 *mg* Radiumbromid enthielt, in gleicher Weise wie das reine Präparat.

Von einer Lösung, die in 1 cm^3 16 *mg* $RaBr_2$ enthielt, wurde ein Tropfen, somit 0·4 *mg* $RaBr_2$, respektive 0·23 *mg* Ra met. auf die Cu-Elektrode gebracht und die photographische Platte wieder 5 Minuten exponiert. In der vergrößerten Pro-

jektion der Aufnahme war die Ba-Linie 4554, 24 deutlich zu erkennen. Diese letzte Mutterlauge des Bromids enthielt demnach Barium in spektroskopisch nachweisbarer Menge.

Es handelte sich nun darum, eine quantitative Schätzung des Gehaltes an Barium zu gewinnen. Dies schien nach folgender Überlegung möglich. Da es sich nur um kleine Mengen handeln konnte, um Mengen von der Größenordnung von 0·1% Ba, so mußte die Verstärkung, welche die Bariumlinie durch absichtliche Beimengung einer bekannten Bariummenge erfährt, proportional dieser Bariummenge sein. Es wurde deshalb eine weitere Aufnahme gemacht, bei der dem Radium auf der Elektrode 0·1% Barium zugesetzt wurde. Die Ba-Linie 4554, 24 kam naturgemäß viel kräftiger heraus. Da auf dieser Aufnahme ebenso wie auf der früher erwähnten natürlich auch die Radiumlinien vorhanden waren, so war es möglich, nach der schwachen Ra-Linie 4533 die relativen Intensitäten der Ba-Linie auf den beiden Platten zu bestimmen. Es wäre natürlich nicht möglich, ohne konstante Vergleichslinie dieses Verhältnis zu finden, da die Intensität der Linien auf der Platte von so vielen Zufälligkeiten bestimmt wird, daß bloß das Konstanthalten der Expositionszeit für die Erreichung der Gleichartigkeit der Aufnahmen weitaus nicht genügt. Da sich durch die Zufügung von 0·1% Ba die Intensität der Radiumlinien nur unmerklich ändern kann, darf man offenbar die Linie 4533, deren Stärke noch gut vergleichbar ist mit jener der Ba-Linie unserer Aufnahmen, zum Vergleiche heranziehen. Es ergab sich so, daß im zweiten Falle die Intensität der Ba-Linie viermal so stark war als im ersten, daß also auch die Bariummenge durch die Beimengung von 0·1% Ba auf etwa das Vierfache gestiegen war. Das heißt aber, daß der Bariumgehalt der Mutterlauge nur 0·03% betrug. Da nun weiter die Mutterlauge (zirka 75 *mg* $RaBr_2$) nur etwa ein Fünfzehntel des ganzen, seinerzeit zur Herstellung der Standards und zur Atomgewichtsbestimmung verwendeten Radiumchlorids ausmacht, und in ihr mindestens die Hälfte des gesamten ursprünglich vorhanden gewesenen Bariums konzentriert ist, so sieht man, daß der Bariumgehalt der Standardpräparate nicht mehr als 0·004% betragen haben kann. Dieser Bariumgehalt

enthaltend zirka 0·00015 *mg* Ba met., wurde in der oben beschriebenen Weise auf eine frische Elektrode aufgetragen und das Spektrum aufgenommen. Erwähnt sei noch, daß zum Vergleich auf derselben Platte das Spektrum der reinen Kupferelektrode und das Bogenspektrum des Eisens aufgenommen wurden, was natürlich auch schon bei dem ersten Versuche mit reinem Radiumsalz geschah. Auf der entwickelten Platte war schon mit freiem Auge die Ba-Linie 4554, 24 wenn auch schwach so doch deutlich wahrnehmbar, noch deutlicher trat sie bei vergrößerter Projektion hervor, während sie im Spektrum der reinen Cu-Elektrode vollständig fehlte.

Aus diesem Versuche ergibt sich, daß der Bariumgehalt des untersuchten Radiumpräparates jedenfalls weniger als 0·1% betragen muß, da sonst in der Aufnahme des Radiumspektrums auch die Ba-Linie erscheinen müßte, denn es liegt absolut kein Grund zu der Annahme vor, daß die Bariumlinie durch das vorherrschende Radiumspektrum verdeckt werden könnte. Bei Metallen sind unseres Wissens bisher solche Auslöschungen des Spektrums durch ein anderes nicht beobachtet worden.

Da es sich bei der Reinigung des Radiummaterials um eine fraktionierte Krystallisation handelt, durch die nur allmählich eine Entfernung des Bariums bewirkt wird, so ist anzunehmen, daß es erst nach einer unendlichen Zahl von Krystallisationen gelingen würde, den Bariumgehalt auf Null herabzudrücken. Enthielt daher das für die Herstellung der Standards und die erste Atomgewichtsbestimmung verwendete Chlorid noch etwas Barium, so war zu erwarten, daß sich dasselbe in den letzten Mutterlaugen des Bromids nach 25maliger Krystallisation desselben in spektroskopisch nachweisbarer Menge angesammelt hat. Wir untersuchten deshalb diese Mutterlauge, die etwa 75 *mg* Radiumbromid enthielt, in gleicher Weise wie das reine Präparat.

Von einer Lösung, die in 1 cm^3 16 *mg* $RaBr_2$ enthielt, wurde ein Tropfen, somit 0·4 *mg* $RaBr_2$, respektive 0·23 *mg* Ra met. auf die Cu-Elektrode gebracht und die photographische Platte wieder 5 Minuten exponiert. In der vergrößerten Pro-

jektion der Aufnahme war die Ba-Linie 4554, 24 deutlich zu erkennen. Diese letzte Mutterlauge des Bromids enthielt demnach Barium in spektroskopisch nachweisbarer Menge.

Es handelte sich nun darum, eine quantitative Schätzung des Gehaltes an Barium zu gewinnen. Dies schien nach folgender Überlegung möglich. Da es sich nur um kleine Mengen handeln konnte, um Mengen von der Größenordnung von 0·1% Ba, so mußte die Verstärkung, welche die Bariumlinie durch absichtliche Beimengung einer bekannten Bariummenge erfährt, proportional dieser Bariummenge sein. Es wurde deshalb eine weitere Aufnahme gemacht, bei der dem Radium auf der Elektrode 0·1% Barium zugesetzt wurde. Die Ba-Linie 4554, 24 kam naturgemäß viel kräftiger heraus. Da auf dieser Aufnahme ebenso wie auf der früher erwähnten natürlich auch die Radiumlinien vorhanden waren, so war es möglich, nach der schwachen Ra-Linie 4533 die relativen Intensitäten der Ba-Linie auf den beiden Platten zu bestimmen. Es wäre natürlich nicht möglich, ohne konstante Vergleichslinie dieses Verhältnis zu finden, da die Intensität der Linien auf der Platte von so vielen Zufälligkeiten bestimmt wird, daß bloß das Konstanthalten der Expositionszeit für die Erreichung der Gleichartigkeit der Aufnahmen weitaus nicht genügt. Da sich durch die Zufügung von 0·1% Ba die Intensität der Radiumlinien nur unmerklich ändern kann, darf man offenbar die Linie 4533, deren Stärke noch gut vergleichbar ist mit jener der Ba-Linie unserer Aufnahmen, zum Vergleiche heranziehen. Es ergab sich so, daß im zweiten Falle die Intensität der Ba-Linie viermal so stark war als im ersten, daß also auch die Bariummenge durch die Beimengung von 0·1% Ba auf etwa das Vierfache gestiegen war. Das heißt aber, daß der Bariumgehalt der Mutterlauge nur 0·03% betrug. Da nun weiter die Mutterlauge (zirka 75 *mg* $RaBr_2$) nur etwa ein Fünfzehntel des ganzen, seinerzeit zur Herstellung der Standards und zur Atomgewichtsbestimmung verwendeten Radiumchlorids ausmacht, und in ihr mindestens die Hälfte des gesamten ursprünglich vorhanden gewesenen Bariums konzentriert ist, so sieht man, daß der Bariumgehalt der Standardpräparate nicht mehr als 0·004% betragen haben kann. Dieser Bariumgehalt

läßt sich auf aktinometrischem Wege überhaupt nicht feststellen und würde auch das Atomgewicht nur um vier Einheiten der dritten Dezimale erniedrigt haben. Um so sicherer erscheint der durch Analyse des Radiumbromids ermittelte Wert Ra = 225·97, da dieses nach den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchung nicht mehr als 0·002% Ba enthalten haben kann.

Zusammenfassung der Resultate.

Als wichtigste Ergebnisse vorliegender Untersuchung sind die folgenden anzuführen.

1. Der Bariumgehalt des von Hönigschmid zur Atomgewichtsbestimmung des Radiums (Ra = 225, 95) verwendeten Radiumchlorids und somit auch der Wiener Radiumetalons kann nicht mehr als 0·004% betragen. Nach der Analogie der Darstellungsweise ist ein ähnlicher Reinheitsgrad auch für das internationale Radiumstandardpräparat in Paris zu vermuten. Tatsächlich hat auch Frau M. Curie[1] schon gelegentlich ihrer letzten Atomgewichtsbestimmung des Radiums ihrer Ansicht Ausdruck verliehen, daß auf Grund der spektroskopischen Untersuchung ihre reinsten Radiumpräparate sicherlich nicht mehr als 0·06% $BaCl_2$ enthalten können.

2. Das von Hönigschmid zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung analysierte Radiumbromid kann nicht mehr als 0·002% Barium enthalten.

Da die besten heute zu Gehaltsbestimmungen von Radiumpräparaten gebräuchlichen aktinometrischen Methoden nur eine Meßgenauigkeit von 2 bis 3 pro Mille garantieren, so läßt sich mit ihrer Hilfe ein Bariumgehalt der Radiumstandards von 0·004% überhaupt nicht nachweisen, denn hiezu wäre eine zirka 100mal größere Empfindlichkeit der Meßmethode notwendig. Deshalb dürfen auch die Standardpräparate, da ihr geringer Bariumgehalt keine der Messungen, zu denen sie bestimmt sind, zu beeinflussen vermag, als rein angesehen werden. Für den Fall, daß durch Verfeinerung der Methoden

[1] M. Curie, Le Radium, 4, 351 (1907).

die gewünschte Meßgenauigkeit erreicht würde, wäre für den Bariumgehalt eine Korrektur anzubringen.

Auch das mit Hilfe der genannten Präparate ermittelte Atomgewicht des Radiums Ra = 225, 97 würde durch den angegebenen Bariumgehalt von 0·004%, respektive 0·002% nur um 4, respektive 2 Einheiten der dritten Dezimale beeinflußt. Da jedoch für das Atomgewicht nur eine Genauigkeit von ±0·012 in Anspruch genommen wird, so spielt auch hier der geringe Gehalt an Barium keine Rolle.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XXXII.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 5. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf sterilisierte wässerige Rohrzuckerlösungen

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1912.)

Ich konnte kürzlich[1] zeigen, daß die durchdringenden Radiumstrahlen die Abnahme des Drehungsvermögens von nicht sterilisierten wässerigen Rohrzuckerlösungen beschleunigen. Da aber in diesen Lösungen nach längerer Versuchsdauer stets Pilzbildung eintrat, sprach ich die Vermutung aus, es könnten die Resultate dadurch entstellt sein.

Es war daher wünschenswert, auch Versuche mit sterilisierten Zuckerlösungen anzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde eine zirka normale Rohrzuckerlösung, die, wie in der bereits erwähnten Abhandlung beschrieben, bereitet worden war, durch längeres Erhitzen auf 100° sterilisiert und in kurz vorher gedämpfte mit der sterilisierten, heißen Zuckerlösung ausgespülte Glaskolben gefüllt, die bis an den Halsrand in einem kochenden Wasserbade steckten. In diese Kolben wurden nun rasch die die Radiumpräparate enthaltenden, zugeschmolzenen Eprouvetten gebracht, die noch vorher zum Zwecke der Sterilisierung durch

[1] A. Kailan, 4. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige organische Verbindungen und Reaktionen. Diese Berichte, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1385, 1912.

die Flamme eines Bunsenbrenners gezogen worden waren. Nachdem das Erhitzen im kochenden Wasserbade noch ganz kurze Zeit fortgesetzt worden war, wurden die Kolben mit sterilisierten Gummistopfen verschlossen und vor Licht geschützt durch mehrere Monate im Keller aufbewahrt. Daneben wurde noch mit der gleichen Zuckerlösung in ganz analoger Weise ein »Blindversuch« angestellt und der betreffende Kolben gleichfalls vor Licht geschützt, aber räumlich getrennt von den Versuchen mit Radiumpräparaten, aufbewahrt.

Die eben beschriebene Sterilisierung erwies sich als ausreichend zur Verhinderung von Pilzbildung, von der nach nahezu vier Monaten noch keine Spur zu beobachten war.

Beim Versuche Nr. 1 wurde ein zirka 100 cm^3 fassender Jenenser Erlenmeyer-Kolben mit etwa 80 cm^3 Zuckerlösung gefüllt, bei dem Versuche Nr. 2 und beim Blindversuche je zirka 200 cm^3 fassende Rundkolben mit je zirka 160 cm^3 Lösung.

Nach 2832 Stunden wurde im Vierdezimeterrohre des auch bei meinen früher beschriebenen Versuchen benützten Laurent'schen Halbschattenapparates das Drehungsvermögen der zu dem Zwecke vorher auf 20° erwärmten Lösungen bestimmt. Außerdem wurden je 50 cm^3 der Zuckerlösungen mit 0·0859 normaler Barytlauge unter Benützung von Phenolphtalein als Indikator titriert.

Das Resultat dieser Bestimmungen ist in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Die benützten Radiumpräparate sind in meiner Mitteilung Nr. 3[1] beschrieben. Die unter α_D angeführten Werte sind das Mittel aus je 10 bei je 2 um 180° verschobenen Einstellungen gemachten Ablesungen.

[1] A. Kailan, 3. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige anorganische Verbindungen. Diese Berichte, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1353, 1912.

Tabelle.

Zirka normale Rohrzuckerlösung. Versuchstemperatur 12 bis 14°.

Versuch-Nr.	Radium-präparat	Drehungs-winkel α_D nach 2830 Stunden bei 20°	Differenz gegen Blindversuch	Entsprechend % Inversion	Verbrauch an cm^3 0·0859 n. $Ba(OH)_2$ für 50 cm^3 Lösung
1	Nr. 6	$90°16^m \pm 3^m$	$-2°\,42^m$	2·2%	0·6
2	»Kopf«	$90°58^m \pm 5^m$	$-2°$	1·6%	0·45
Blindversuch		$92°58^m \pm 5^m$	—	—	0·03

Ebenso wie in den nicht sterilisierten Rohrzuckerlösungen bewirken die durchdringenden Radiumstrahlen also auch in den sterilisierten sowohl Abnahme des Drehungsvermögens als auch Säurebildung. Doch sind beiderlei Wirkungen bei den sterilisierten Lösungen wesentlich geringer als bei den nicht sterilisierten.[1] Denn während in letzteren — bei normaler Zuckerkonzentration — bereits nach 500 bis 700 Stunden eine Abnahme des Drehungsvermögens von über 3° im Vierdezimeterrohre beobachtet werden konnte, entsprechend einer Inversion von etwa 2·6%, finden wir hier nach etwa 2800 Stunden nur eine Abnahme von 2·7°, beziehungsweise 2·0°, entsprechend einer Inversion von 2·2%, beziehungsweise 1·6%.

Auch die Säurebildungsgeschwindigkeit ist in sterilisierten Zuckerlösungen geringer als in nicht sterilisierten, doch ist hier der Unterschied immerhin geringer als bei der Abnahme des Drehungsvermögens: Für 42 cm^3 einer nichtsterilisierten normalen Zuckerlösung wurden nach 890 Stunden 0·35 cm^3 (beziehungsweise als Differenz gegen den entsprechenden Blindversuch 0·25 cm^3) zirka 0·08 normaler Lauge verbraucht,

[1] Selbst wenn man berücksichtigt, daß bei den Versuchen mit nicht sterilisierten Lösungen die Versuchstemperatur 3 bis 4° höher als bei den mit sterilisierten Lösungen war. Denn diesem Temperaturunterschiede hätte wohl höchstens eine Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit um 50% entsprochen. Für die Geschwindigkeit der in der Radiumstrahlung — eventuell über H_2O_2 — erfolgenden Säurebildung käme dieser geringe Temperaturunterschied wohl überhaupt nicht in Betracht.

also für 50 cm^3 Lösung etwa 0·42 cm^3 (beziehungsweise 0·30), während hier der Verbrauch nach mehr als dreimal so langer Zeit nur 0·6 und 0·45 cm^3 betrug.

Da bei Versuch Nr. 2 ein größerer Kolben und etwa die doppelte Flüssigkeitsmenge verwendet wurde als bei Nr. 1 — die beiden Präparate waren ungefähr gleich stark — war sowohl die Abnahme des Drehungsvermögens als auch die Säurebildung geringer als bei Nr. 1.

Nach der bereits bei den Versuchen mit nicht sterilisierten Lösungen besprochenen Annahme, daß nur ein Mol Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation irgend eines Spaltproduktes, beziehungsweise einer Verunreinigung des Rohrzuckers zu einer einbasischen Säure erforderlich sein sollte, könnte sich nach der von mir ermittelten Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxyd in der Radiumstrahlung[1] unter den Versuchsbedingungen in den rund 2800 Stunden pro Liter etwa $\frac{1}{1000}$[2] Mol einer solchen Säure bilden, was pro 50 cm^3 Lösung einem Verbrauche von etwa 0·58 cm^3 0·0859 normaler Barytlauge entsprechen würde, während wenigstens in angenäherter Übereinstimmung damit 0·6, beziehungsweise 0·45 cm^3 verbraucht wurden. Bei den nicht sterilisierten Lösungen war der Gesamtverbrauch dagegen größer als der so berechnete und nur wenn man bloß die Differenz gegen den Blindversuch berücksichtigte, dem berechneten Verbrauche angenähert gleich.[3]

---

[1] Vergl. meine Mitteilung Nr. 3.

[2] Wenn man unter den Versuchsbedingungen für die Bildungsgeschwindigkeit des H_2O_2 unter dem Einflusse der Radiumstrahlen pro Stunde und 50 cm^3 Lösung das Entstehen einer 4 mm^3 0·01 normaler $KMnO_4$-Lösung äquivalenten H_2O_2-Menge annimmt; bei der analogen Überschlagsrechnung bei den Versuchen mit nicht sterilisierten Zuckerlösungen wurde in erster Annäherung mit rund 5 mm^3 pro Stunde gerechnet, doch erscheint zumal bei der sehr viel längeren Versuchsdauer hier der niedrigere Wert als der wahrscheinlichere, wie auch aus der Betrachtung der Tabelien bei den über die H_2O_2-Bildung angestellten Versuchen hervorgeht.

[3] Verbraucht 0·25 cm^3, berechnet 0·25 cm^3, beziehungsweise, wenn man mit 4 mm^3 pro Stunde (vergl. Anm. 2 vorige Seite) rechnet, 0·20 cm^3.

Wir wollen nun wieder analog wie bei den früheren Versuchen eine Überschlagsrechnung anstellen über die Menge Rohrzucker, welche durch die am Schlusse der Versuche titrimetrisch festgestellte Säuremenge invertiert worden sein konnte. Danach war nach 2832 Stunden $\frac{1}{1000}$, beziehungsweise $\frac{1}{1300}$ Mol Säure pro Liter vorhanden. Im Mittel während der Versuchszeit also etwa $\frac{1}{2000}$, beziehungsweise $\frac{1}{2600}$ Mol. Nun wäre bei der Versuchstemperatur von 12 bis 14° die Inversionsgeschwindigkeit etwa dreimal kleiner als bei 25°. Nehmen wir nun den Dissoziationsgrad der entstandenen Säure in dieser Verdünnung etwa ebensogroß an wie den von halbnormaler Salzsäure bei 25°, so wäre in unserem Falle während 2832 Stunden ebensoviel Zucker invertiert worden, wie von halbnormaler Salzsäure bei 25° in einer 3×1000, beziehungsweise 3×1300mal kürzeren Zeit, also in 57, beziehungsweise 44 Minuten. In dieser Zeit aber würden[1] 23·6%, beziehungsweise 18·8% unter den erwähnten Bedingungen invertiert worden sein. Nun entsprechen bei 20° jedem Grade Rechtsdrehung nach völliger Inversion 0·34° Linksdrehung. Demnach würde obige Inversion bei einem Anfangsdrehungsvermögen von etwa 93° einer Abnahme von 29°, beziehungsweise 23° entsprechen, während die tatsächlich beobachtete Abnahme etwa zehnmal kleiner ist.

Man würde also für diese Säure einen wesentlich geringeren Dissoziationsgrad bei obiger Verdünnung annehmen müssen, als der Rechnung zugrunde gelegt wurde.[2]

Jedenfalls sieht man, daß die am Schlusse der Versuche ermittelte Säuremenge völlig ausreichen würde zur Erklärung der beobachteten Abnahme des Drehungsvermögens durch die

[1] Vergl. meine Mitteilung Nr. 4, l. c.

[2] Da Essigsäure in obiger Verdünnung bereits zu etwa 20% dissoziiert ist, müßte die in Rede stehende Säure noch schwächer als Essigsäure sein. Sollte daher der Alkaliverbrauch durch das Vorhandensein einer einzigen Säure bedingt sein, so kann es sich jedenfalls nicht um die weit stärkere Zuckersäure handeln, deren Entstehung direkt aus Rohrzucker, also vor erfolgter Inversion, die sie doch erst bewirken sollte, ja auch nicht sehr wahrscheinlich ist.

von dieser Säure bewirkte Inversion. Daß Inversion tatsächlich eingetreten war, erkennt man daran, daß die bestrahlte Zuckerlösung Fehling'sche Lösung reduzierte und zwar stimmt die dem Verbrauche an letzterer entsprechende Invertzuckermenge mit der aus der Abnahme des Drehungsvermögens berechneten überein.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die durchdringenden Radiumstrahlen auch in sterilisierten Rohrzuckerlösungen Abnahme des Drehungsvermögens und Säurebildung bewirken. Jedoch ist insbesondere die Abnahme des Drehungsvermögens weit geringer als in nicht sterilisierten Rohrzuckerlösungen.

Die so entstehende Säure dürfte verhältnismäßig schwach dissoziiert sein, ihre Menge wäre aber trotzdem völlig ausreichend zur Erklärung der beobachteten Abnahme des Drehungsvermögens durch die von ihren Wasserstoffionen bewirkte Inversion.

Die bestrahlten Rohrzuckerlösungen reduzieren Fehlingsche Lösung und die aus dem Verbrauche an letzterer ermittelte Menge an entstandenem Invertzucker stimmt ungefähr mit der aus der Abnahme des Drehungsvermögens berechneten überein.

Über den Einfluß der Art und der Stellung der Substituenten auf die Festigkeit der Bindung der Carboxylgruppe in den substituierten Benzoesäuren

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1912.)

Gelegentlich der Darstellung der Nitro-β-resorcylsäure machte ich die Wahrnehmung, daß die Mononitro-β-resorcylsäure beim Kochen mit Wasser vollständig unzersetzt bleibt, während die β-Resorcylsäure und in erhöhtem Maße die Dinitro-β-resorcylsäure dabei Kohlendioxyd abspalten.

Durch diese Beobachtung veranlaßt, stellte ich mir nun die Aufgabe, den Einfluß verschiedener Substituenten in verschiedener Stellung sowohl gegeneinander als auch gegen die Carboxylgruppe auf die Beständigkeit der letzteren durch quantitative Bestimmung der Menge des in einer bestimmten Zeit beim Kochen mit Wasser abgespaltenen Kohlendioxyds festzustellen.

Einfache Fälle dieser Art sind bereits von Cazeneuve,[1] allerdings auf einem etwas anderen Wege, studiert worden.

Da über die Arbeit Cazeneuve's sowohl im Handbuch der organischen Chemie von Beilstein als auch im chemischen Zentralblatt nur sehr kurz berichtet wird, will ich hier nochmals

[1] Bulletin de la société chimique, *[3]*, 15, p. 73.

die wichtigsten Ergebnisse seiner Untersuchungen anführen, was um so notwendiger erscheint, als einzelne seiner Angaben mit meinen Beobachtungen im Widerspruch stehen.

Cazeneuve stellte seine Versuche in der Weise an, daß er einige Gramme der betreffenden Säure mit Anilin im geschlossenen Rohre erhitzte und aus dem sich beim Öffnen des Rohres zeigenden Druck auf die Abspaltung von Kohlendioxyd schloß.

Aus der Temperatur, die zur Abspaltung des Carboxyls nötig war, schloß er auf die größere oder geringere Beständigkeit der Carboxylgruppe.

Aus den Ergebnissen der Versuche mit Salicylsäure, Protokatechusäure und Gallussäure folgerte er, daß die Unbeständigkeit der Carboxylgruppe mit der Zahl der Hydroxylgruppen zunimmt, ferner zog er aus dem verschiedenen Verhalten der drei Oxybenzoesäuren sowie der Gallussäure und Pyrogallolcarbonsäure den Schluß, daß die relative Stellung der Hydroxylgruppen zum Carboxyl auf dessen Beständigkeit von Einfluß sei, und zwar zeigte sich, daß das Hydroxyl in Orthostellung am meisten, in Metastellung am wenigsten auflockert. Wird das Hydroxyl methyliert, so verschwindet sein Einfluß auf die Beständigkeit der Carboxylgruppe (Anissäure, Vanillinsäure, Guajakolcarbonsäure), ebenso wird durch Esterifikation der Carboxylgruppe das Molekül stabil. Auch Acetylierung der Hydroxylgruppen soll die Beständigkeit erhöhen (untersucht wurden Triacetyldibromgallussäure und Triacetylpyrogallolcarbonsäure).

Ferner stellte er fest, daß Amine die Zersetzlichkeit erhöhen, Alkalien dieselbe verringern, indem selbst längeres Kochen mit Alkalien nicht zur Bildung von Carbonat führt.

Außer Hydroxylsubstitutionsprodukten untersuchte er auch einige Bromsubstitutionsprodukte; er zeigte dabei zunächst, daß ohne gleichzeitige Gegenwart von Hydroxyl keine Verringerung der Stabilität eintritt (Tribrombenzoesäure spaltet bei 250° in 2 Stunden kein Kohlendioxyd ab), daß aber durch Eintritt von Brom in Oxybenzoesäuren die Stabilität des Carboxyls verringert wird.

Als einzige Ausnahme führt er an, daß Monobrompyrogallolcarbonsäure beständiger sei als Pyrogallolcarbonsäure. Diese Beobachtung, die von Sisley herstammt, ist nach meinen Versuchen unrichtig, denn beim Kochen mit Wasser ist letztere Säure beständiger als erstere und da das Verhalten gegen Wasser und Anilin sonst immer parallel geht, so ist nicht anzunehmen, daß hier eine Ausnahme vorliegt. Allerdings ist eine genaue Kontrolle der Angaben Cazeneuve's schwer möglich, da er zwar die Strukturformel, aber weder Darstellung noch sonstige Eigenschaften der Brompyrogallolcarbonsäure angibt; jedenfalls trifft aber seine Behauptung für die Verbindung der angegebenen Struktur nicht zu, da ich für meine durch Bromieren der Pyrogallolcarbonsäure in Eisessig erhaltene Säure[1] dieselbe Struktur nachweisen konnte.

Auch sonst finden sich einige unklare Angaben in Cazeneuve's Abhandlung. So ist von einer »acide dibrompyrokatechique« die Rede, die nach dem folgenden nur die Dibromprotokatechusäure sein kann, es ist aber über Darstellung und Eigenschaften dieser bisher unbekannten Säure nichts gesagt. Von der Dibrombenzkatechincarbonsäure kann nicht die Rede sein, da diese nach meinen Versuchen selbst bei längerem Kochen mit Wasser völlig beständig ist. Noch unklarer ist, was mit der »acide gallique bromé ortho« und »acide gallique bromé meta« gemeint ist, da eine Metastellung des Broms zur Carboxylgruppe bei der Struktur der Gallussäure ausgeschlossen ist. Von den weiteren Resultaten Cazeneuve's seien noch erwähnt, daß Methylgruppen, die in den Benzolkern eintreten, die Beständigkeit verringern und daß auch bei Dicarbonsäuren und Naphtalinderivaten das Hydroxyl in Orthostellung die Abspaltung der Carboxylgruppe erleichtert. Bemerkenswert ist endlich, daß die Carboxylgruppe in einer Seitenkette sich ebenso verhält wie die im Kern stehende, während die Hydroxylgruppen, die in Seitenketten enthalten sind, keinen Einfluß ausüben.

---

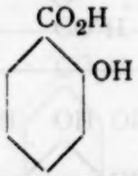
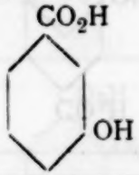
[1] Monatshefte für Chemie, *32*, p. 773. In Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen war eine Monobrompyrogallolcarbonsäure bisher überhaupt nicht verzeichnet.

Das Gesamtergebnis der Untersuchungen Cazeneuve's war demnach die Feststellung, daß die Hydroxylgruppe je nach ihrer Stellung zur Carboxylgruppe verschieden starken Einfluß auf die Beständigkeit der letzteren ausübt und daß durch Einführung von Halogen (Brom) in Oxybenzoesäuren die Haftfestigkeit des Carboxyls verringert wird.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, erstens die Größe des Einflusses verschiedener Substituenten in gleicher Stellung und zweitens die Wirkung, die mehrere Substituenten gleichzeitig ausüben, festzustellen.

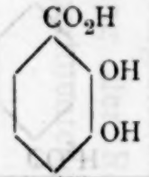
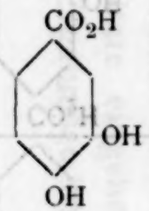
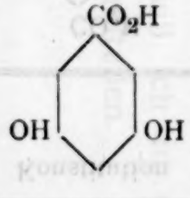
Es wurden hierbei außer der Hydroxylgruppe und Brom auch noch die Nitro- und die Amidogruppe in bezug auf ihre Wirkung untersucht.

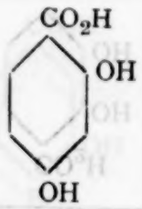
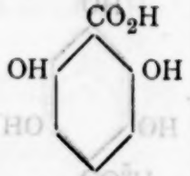
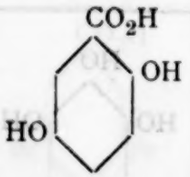
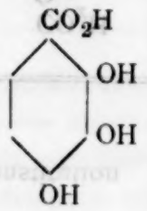
Meine Untersuchungsmethode wich insofern von der Cazeneuve's ab, als ich nicht die Temperatur, bei der Abspaltung erfolgt, als Maßstab benutzte, sondern die Menge des Kohlendioxyds feststellte, die von den verschiedenen Substanzen bei gleicher Temperatur abgespalten werden. Wo es anging, wurde die Kohlendioxydabspaltung durch Kochen mit Wasser bewirkt und nur dort, wo eine Zersetzung hierbei nicht stattfand, mit Anilin gekocht; die Versuchsanordnung war dabei stets dieselbe; es wurde immer die gleiche Menge Lösungsmittel (50 cm^3) und fast dieselbe Menge Säure genommen, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Bevor ich auf die Besprechung der Resultate eingehe, will ich in einer Tabelle die experimentellen Ergebnisse kurz mitteilen.

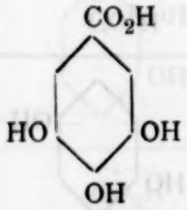
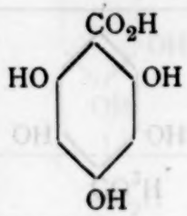
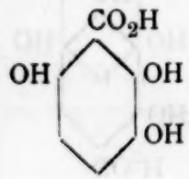
Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbstündigem Kochen mit 50 cm^3 H_2O [1] zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm^3 H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm^3 Anilin [2] zersetzt wurden
Salicylsäure		1·1931 *g*	0·1174 *g*	—	—	30·82
Metaoxybenzoesäure		1·1783	—	—	—	—
Paraoxybenzoesäure		1·3655	0·0630	—	—	14·46

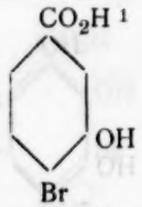
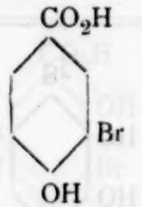
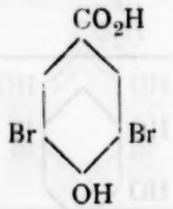
[1] Wo keine Angaben gemacht sind, liegen keine Versuche vor.

[2] Versuche mit Anilin wurden nur dort gemacht, wo Kochen mit Wasser keine Kohlendioxydabspaltung bewirkte.

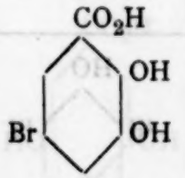
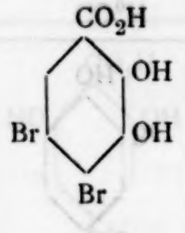
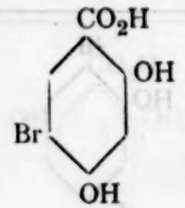
Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbstündigem Kochen mit 50 cm^3 H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm^3 H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm^3 Anilin zersetzt wurden
Brenzkatechin-*o*-carbonsäure		1·0443 *g* 0·6313 *g*	— 0·1606 *g*	— —	— —	— 89·05
Protokatechusäure		1·2166	0·2202 *g*	—	—	63·35
α-Resorcylsäure		1·1990	—	—	—	—

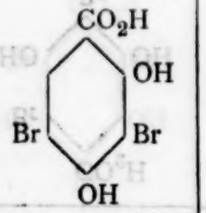
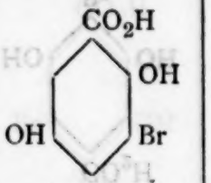
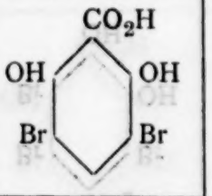
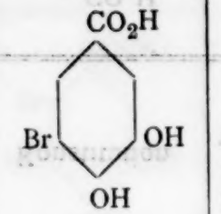
β-Resorcylsäure		0·8382	0·1176	—	49·11	—
γ-Resorcylsäure		0·6189	0·0637	—	36·03	—
Gentisinsäure		1·2053	0·1136	—	—	33·01
Pyrogallolcarbonsäure		0·7834 0·6880	0·0370 0·0735	18·6 —	— 42·24	—

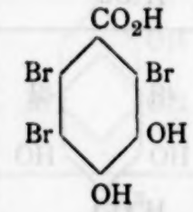
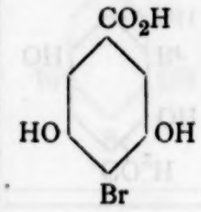
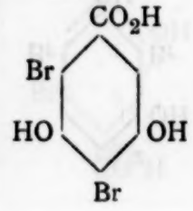
Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbstündigem Kochen mit 50 cm^3 H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm^3 H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm^3 Anilin zersetzt wurden
Gallussäure		0·9521 *g*	0·2324 *g*	—	—	94·31
Phloroglucincarbonsäure		1·1870	0·2722	98	—	—
Oxyhydrochinoncarbonsäure		0·6743	0·0665	38·10	—	—

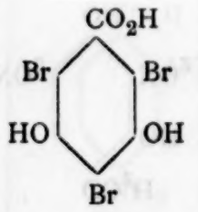
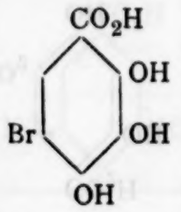
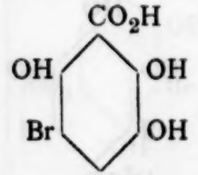
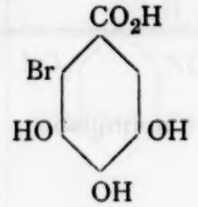
Brom-*m*-oxybenzoesäure		1·2650	0·0035	—	—	1·36
Brom-*p*-oxybenzoesäure		1·2603	0·1390	—	—	54·21
Dibrom-*p*-oxybenzoesäure		1·2215	0·1744	—	—	96

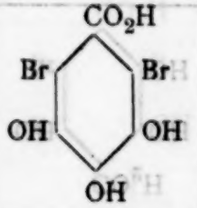
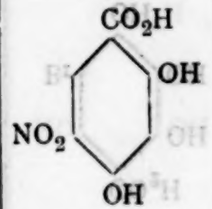
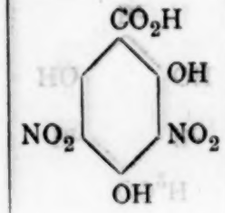
[1] Gibt bei der Kalischmelze Protokatechusäure; A. Coppadoro, Gazzetta chimica italiana *32*, II, 332, schreibt seiner Säure, die den gleichenSchmelzpunkt (224°) wie meine hatte, eine andere Konstitution zu. Merck, D. R. P. 71260 (Frdl., III, 848), der die Säure auf dem gleichen Wege erhielt, gibt leider keinen Schmelzpunkt an, doch ist sie jedenfalls mit der Coppadoro's identisch, da bei der Kalischmelze Protokatechusäure entsteht, wie auch aus der von mir nach Coppadoro's Angabe dargestellten Säure vom Schmelzpunkt 224°. Dementsprechend ist auch die Angabe in Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, III. Aufl., p. 616, richtig zu stellen, beziehungsweise die sub 6 angegebene Bromoxybenzoesäure zu streichen.

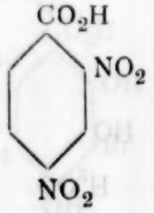
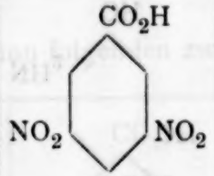
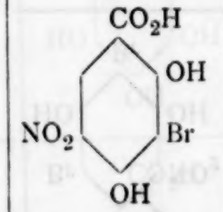
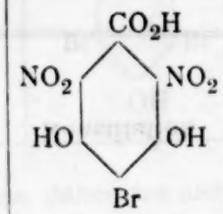
Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbstündigem Kochen mit 50 *cm*³ H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 *cm*³ H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Anilin zersetzt wurden
Monobrombrenzkatechin-*o*-carbonsäure		0·9623 *g*	0·0031 *g*	—	1·69	—
Dibrombrenzkatechin-*o*-carbonsäure		0·7055	0·0000	—	—	—
Monobrom-β-resorcylsäure		0·7483 1·0769	0·0278 0·0194	— 9·54	19·67 —	— —

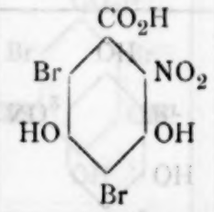
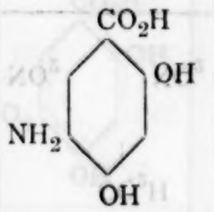
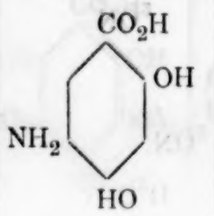
Dibrom-β-resorcylsäure		0·7202	0·0860	—	84·69	—
Monobromgentisinsäure		1·2050	0·1780	—	—	78·23
Dibrom-γ-resorcylsäure		0·7408	0·0041	—	4	—
Monobromprotokatechusäure		1·0254	0·0000	—	—	—

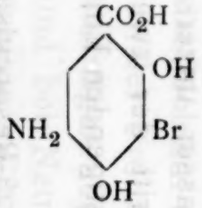
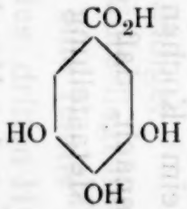
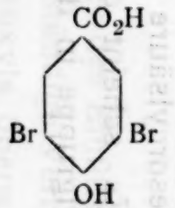
Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbstündigem Kochen mit 50 *cm*³ H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 *cm*³ H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Anilin zersetzt wurden
Tribromprotokatechusäure		0·6600 *g*	0·0180	—	24·27	—
Monobrom-α-resorcylsäure		0·4105 1·1064	0·0000 0·000	— —	— —	— —
Dibrom-α-resorcylsäure		0·8596	0·0000	—	—	—

Tribrom-α-resorcylsäure		0·6778	0·0000	—	—	—
Brompyrogallolcarbonsäure		0·6551 1·1287	0·0655 0·0560	— 28·08	56·58 —	— —
Bromoxyhydrochinoncarbonsäure		0·5205	0·0619	67·29	—	—
Monobromgallussäure		0·8190	0·0272	18·80	—	—

Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbstündigem Kochen mit 50 cm^3 H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm^3 H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm^3 Anilin zersetzt wurden
Dibromgallussäure		1·0087 *g*	0·0390 *g*	30·42	—	—
Nitro-β-resorcylsäure		1·0978	0·000	—	—	—
Dinitro-β-resorcylsäure		0·6969 1·1884	0·0670 0·0738	— 34·44	53·31 —	— —

Dinitrobenzoesäure		1·1447 *g*	0·0146 *g*	—	—	6·14
Dinitrobenzoesäure		1·1510	0·0028	—	—	1·17
Bromnitro-β-resorcylsäure		1·0669 0·7071	0·0026 0·0065	1·52 —	— 5·81	— —
Bromdinitro-α-resorcylsäure		0·9098	0·0248	—	20	—

Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbstündigem Kochen mit 50 cm^3 H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm^3 H_2O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm^3 Anilin zersetzt wurden
Dibromnitro-α-resorcylsäure		0·7306 *g*	0·0000 *g*	—	—	—
Amido-β-resorcylsäure (salzsaures Salz)		1·2012	0·0465	—	24·95	—
Amido-β-resorcylsäure (freie Säure) [1]		1·0307	0·0227	—	12·36	—

Amidobrom-β-resorcylsäure [2]		1·2530	0·0968	—	43·55	—
Anmerkung: Bei den nun folgenden zwei Verbindungen wurde mit Anilin im Glyzerinbade 1 Stunde auf 130° erhitzt.						
Gallussäure		1·2095	0·0248	—	—	7·92
Dibrom-*p*-oxybenzoesäure		1·2098	0·0127	—	—	7·11

[1] Löste sich nur teilweise, daher das niedere Resultat; das salzsaure Salz hatte sich ganz gelöst.

[2] Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung werden später veröffentlicht werden.

Aus den vorstehend mitgeteilten Daten ergibt sich zunächst, daß, wie schon Cazeneuve gefunden hatte, in den Monooxybenzoesäuren tatsächlich das in Orthostellung zur Carboxylgruppe stehende Hydroxyl am stärksten auflockernd wirkt, während die Metaoxybenzoesäure am beständigsten ist. Tritt in die Oxybenzoesäuren eine zweite Hydroxylgruppe ein, so verringert sich im allgemeinen die Beständigkeit, doch sind die Verhältnisse jetzt ziemlich kompliziert und durchaus nicht so einfach, wie man aus den Angaben Cazeneuve's, der allerdings nur die Protokatechusäure untersuchte, hervorzugehen scheint. Zunächst sei festgestellt, daß die α-Resorcylsäure, die zwei Hydroxylgruppen in Metastellung enthält, an Beständigkeit der Metaoxybenzoesäure nicht nachsteht. Es ist mir zwar nicht gelungen, aus der Metaoxybenzoesäure leichter Kohlendioxyd abzuspalten als aus der α-Resorcylsäure (selbst beim Kochen mit *p*-Toluidin bleiben beide Säuren unverändert!), doch glaube ich aus anderen Beobachtungen schließen zu dürfen, daß die α-Resorcylsäure sogar beständiger ist. Während nämlich die Brom-*m*-oxybenzoesäure beim Kochen mit Anilin bereits etwas Kohlendioxyd abspaltet, bleibt die Brom-α-resorcylsäure dabei noch völlig unzersetzt, obschon sie das Brom in derselben Stellung und überdies eine Hydroxylgruppe mehr enthält. Wie beständig die α-Resorcylsäure ist, geht übrigens auch schon daraus hervor, daß selbst die Tribrom-α-resorcylsäure beim Kochen mit Wasser unzersetzt bleibt. Es scheint demnach, daß der Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe in die Metastellung einen festigenden Einfluß ausübt.

Interessant ist ferner der Vergleich der β-Resorcylsäure mit der γ-Resorcylsäure. Eigentlich sollte die erstere die beständigere sein, da sie ein Hydroxyl in Ortho-, das zweite in Parastellung enthält, es ist aber das Gegenteil der Fall.

Möglicherweise verleiht die symmetrische Anordnung der Hydroxylgruppen zur Carboxylgruppe letzterer eine größere Festigkeit. Auch von der Protokatechusäure sollte man annehmen, daß sie beständiger sei (Hydroxyl in Para- und Metastellung) als die Gentisinsäure (Hydroxyl in Ortho- und Metastellung); auch hier trifft das Gegenteil zu und auch hier ist die

Verteilung der Hydroxylgruppen gegen die Symmetrale des Benzolringes im zweiten Fall eine gleichmäßigere.

Was die Trioxybenzoesäuren betrifft, so zeigt sich hier abermals einerseits eine Verringerung der Beständigkeit infolge des Eintrittes der dritten Hydroxylgruppe, andrerseits aber auch der Einfluß der Stellung derselben. Die Phloroglucincarbonsäure, die Hydroxyl nur in Ortho- und Parastellung enthält, ist die unbeständigste, die Gallussäure, die zwei Hydroxylgruppen in Metastellung aufweist, die beständigste.

Auffallend ist das Ergebnis des Vergleiches der Gallussäure mit der Protokatechusäure einerseits und der Pyrogallolcarbonsäure mit der β-Resorcylsäure andrerseits in bezug auf die Beständigkeit der Carboxylgruppe. Bei der Gallussäure findet infolge des Eintrittes des dritten Hydroxyls in Metastellung zum Carboxyl Auflockerung statt, bei der Pyrogallolcarbonsäure tritt aber Festigung ein. Dies ist jedoch nur scheinbar ein Widerspruch. In allen Fällen ist neben dem auflockernden Einfluß des neuen Substituenten infolge Vermehrung der Zahl der Substituenten auch noch der spezielle Einfluß der Stellung zu betrachten. Bei der β-Resorcylsäure addieren sich beide Einflüsse, so daß eine sehr unbeständige Verbindung entsteht; tritt nun das dritte Hydroxyl in Metastellung zur Carboxylgruppe ein, so überwiegt jetzt der Einfluß der Stellung und das Molekül wird beständiger.

In der Protokatechusäure liegt infolge des Einflusses des metaständigen Hydroxyls eine relativ beständige Verbindung vor und bei Neueintritt des dritten Hydroxyls überwiegt infolgedessen der Einfluß, den die Zunahme der Zahl der Substituenten herbeiführt. Es wird sich übrigens auch später noch zeigen, daß der erste in Metastellung zur Carboxylgruppe eintretende Substituent eine Festigung der letzteren herbeiführt, während der zweite, in die andere Metastellung eintretende, ganz bedeutend auflockernd wirken kann. Bemerkenswert ist ferner, daß die Oxyhydrochinoncarbonsäure, die aus der γ-Resorcylsäure durch Einführung einer neuen Hydroxylgruppe in Metastellung zum Carboxyl abgeleitet werden kann, so zersetzlich ist, während doch auch hier eine Festigung zu erwarten wäre. Dies bestätigt eben nur, daß in der γ-Resorcylsäure, die,

wie vorhin erwähnt, beständiger ist als nach Stellung ihrer Hydroxylgruppen zu erwarten wäre, die Ursache der Beständigkeit in der symmetrischen Anordnung liegt. Bei der Oxyhydrochinoncarbonsäure fehlt dieses Moment und nun macht sich die stark auflockernde Wirkung der beiden orthoständigen Hydroxylgruppen derart geltend, daß der Einfluß des in Metastellung befindlichen Hydroxyls dagegen nicht aufkommen kann.

Noch verwickelter sind die Verhältnisse beim Eintritt von Brom in das Molekül. Zunächst kann festgestellt werden, daß der Eintritt dieses Elementes nicht immer eine Auflockerung im Gefolge hat, denn es hat sich gezeigt, daß in vielen Fällen das Bromsubstitutionsprodukt beständiger ist als die nicht bromierte Säure. So ist die Monobrom-β-resorcylsäure beständiger als die β-Resorcylsäure, die Dibrombrenzkatechincarbonsäure beständiger als die Monobrombrenzkatechincarbonsäure, die Dibrom-γ-resorcylsäure beständiger als die γ-Resorcylsäure. Auch hier zeigt sich wieder, daß die Stellung der Substituenten einen größeren Einfluß hat als die Zahl derselben. Denn während beispielsweise die Dibrom-γ-resorcylsäure beim Kochen mit Wasser nur wenig zersetzt wird, geht die Dibrom-β-resorcylsäure dabei fast vollständig in Dibromresorcin über. Tribrom-α-resorcylsäure bleibt beim Kochen mit Wasser völlig unzersetzt, trotzdem hier 3 Bromatome und zwei Hydroxylgruppen im Molekül enthalten sind.

Was den Einfluß der Stellung anbelangt, so scheint sowohl die Stellung des Broms zum Carboxyl als auch zu den Hydroxylgruppen von Bedeutung zu sein. Die einfachsten Fälle sind die der Brom-*m*-oxybenzoesäure und der Brom-*p*-oxybenzoesäure, weil hier die relative Stellung der Hydroxylgruppe und des Broms die gleiche ist. Da zeigt sich nun, daß die erstere Säure, die das Brom in Parastellung zum Carboxyl enthält, weniger zersetzlich ist als die letztere, die es in Metastellung enthält. Wenn man aber die große Beständigkeit der Metaoxybenzoesäure mit der weit geringeren der Paraoxybenzoesäure vergleicht, so kann man trotzdem annehmen, daß das Brom in Metastellung zur Carboxylgruppe weniger auflockernd wirkt als in Parastellung.

Betrachten wir nun die Di- und Trioxybenzoesäuren und den Einfluß des in sie eintretenden Broms. In der Monobrombrenzkatechincarbonsäure, der Monobrom-β-resorcylsäure, der Monobromgentisinsäure, der Monobromprotokatechusäure, der Brompyrogallolcarbonsäure und der Bromoxyhydrochinoncarbonsäure ist das Brom in Metastellung zur Carboxylgruppe getreten und hat dabei doch verschiedenen Einfluß auf die Beständigkeit derselben ausgeübt. Am stärksten auflockernd scheint das Brom unter sonst gleichen Verhältnissen zu wirken, wenn es zu einer Hydroxylgruppe in Metastellung tritt; tritt das zu Carboxyl metaständige Brom in Parastellung zu einer Hydroxylgruppe, so kann sogar Festigung der Carboxylgruppe erfolgen. Dies ist der Fall in der Monobrom-β-resorcylsäure, noch auffallender bei der Dibrom-γ-resorcylsäure, die 2 Bromatome in Metastellung zum Carboxyl und Parastellung zur Hydroxylgruppe enthält. Und zwar scheint der Einfluß des paraständigen Hydroxyls dabei am stärksten zur Geltung zu kommen, da bei der Pyrogallolcarbonsäure der Eintritt des Broms in Metastellung zur Carboxyl- und Parastellung zu einer Hydroxylgruppe dem Molekül so große Festigkeit verleiht, daß die Meta- und Orthostellung der beiden anderen Hydroxylgruppen zum Brom nur eine ganz geringe Steigerung des Bestrebens, Kohlendioxyd abzuspalten, herbeiführt. Nicht unerwähnt möchte ich dabei lassen, daß die Festigung allem Anschein nach also dann eintritt, wenn das Brom an der Stelle sich befindet, an die es durch die orientierenden Einflüsse der vorhandenen Substituenten hingewiesen wird, also vom Carboxyl in die Meta-, von Hydroxyl in die Parastellung.[1]

Auffallend ist die große Unbeständigkeit der Dibrom-β-resorcylsäure, wo der Eintritt des zweiten Bromatoms einen so stark auflockernden Einfluß geltend macht. Man könnte geneigt sein, dies auf die beiden zu Brom orthoständigen Hydroxylgruppen zurückzuführen, doch zeigt sich eine gleiche Gruppierung auch bei den bromierten α-Resorcylsäuren, ohne dort wesentlichen Einfluß auszuüben.

[1] Es soll dabei nur der vorwiegende Einfluß hervorgehoben werden, da ja bei der Bromierung von Phenolen auch Orthoderivate in geringer Menge entstehen.

Man kann dies dann nur so deuten, daß entweder in der α-Resorcylsäure die beiden zum Carboxyl metaständigen Hydroxylgruppen dem Molekül eine außergewöhnliche Festigkeit verleihen oder daß die größere Symmetrie der Anordnung als Ursache hierfür anzusehen ist; am wahrscheinlichsten wirken beide Faktoren gleichzeitig im selben Sinne. Eine symmetrische Anordnung zeigt auch die Dibromgallussäure und dies ist vielleicht auch die Ursache, daß diese Verbindung nicht noch leichter das Carboxyl abspaltet. Ausdrücklich hervorgehoben sei aber, daß die Symmetrie der Anordnung nur einer der wirksamen Faktoren ist, der allerdings gelegentlich ausschlaggebend werden kann. Schließlich sei noch erwähnt, daß auch das Brom in der Orthostellung zur Carboxylgruppe am meisten auflockernd wirkt.

Die Nitrogruppe zeigt in ihrem Verhalten Ähnlichkeit mit dem Brom. Auch sie erhöht die Haftfestigkeit des Carboxyls, wenn sie in Metastellung zu diesem und in Parastellung zur Hydroxylgruppe tritt und das gleiche gilt für die Amidogruppe.

Wie das Beispiel der Dinitro-β-resorcylsäure zeigt, bewirkt der Eintritt einer zweiten Nitrogruppe analoge Änderung der Haftfestigkeit des Carboxyls wie der eines zweiten Bromatoms an gleicher Stelle.

Während der Zusammenhang zwischen der Stellung der Substituenten und der Haftfestigkeit des Carboxyls ein ziemlich verwickelter ist, läßt sich über die relative Stärke des Einflusses der verschiedenen Substituenten genaueres aussagen. Den stärksten Einfluß hat die Hydroxylgruppe. Es zeigt sich dies schon durch Vergleich der untersuchten Monobrommonooxybenzoesäuren mit der Protokatechusäure, ferner der Dibrom-*p*-oxybenzoesäure[1] mit der Gallussäure. Der Hydroxylgruppe am nächsten kommt die Nitrogruppe, hierauf das Brom und am Schlusse der untersuchten Substituenten steht die Amidogruppe. Daß die Nitrogruppe sowohl im positiven wie im negativen Sinne stärker wirkt als das Brom, zeigen die Brom- und Nitro-β-resorcylsäuren, ferner die Bromdinitro-α-resorcylsäure und die Dibromnitro-α-resorcylsäure.

[1] Da beide zuletzt genannten Säuren beim Kochen mit Anilin fast vollständig zersetzt werden, wurde ein Parallelversuch mit Anilin bei 130° gemacht.

Daß die Dinitro-β-resorcylsäure beim Kochen mit Wasser in derselben Zeit relativ weniger Kohlendioxyd abspaltet wie die Dibrom-β-resorcylsäure, verstößt nicht gegen diese Annahme, da die Nitro-β-resorcylsäure eben viel beständiger ist als die Brom-β-resorcylsäure. Auch die Bromnitro-β-resorcylsäure ist aus diesem Grunde stabiler, sowohl wie die Dibrom- als auch die Dinitro-β-resorcylsäure, da die Nitrogruppe eben dem Molekül solche Stabilität verliehen hat, daß das eintretende Bromatom nur unbedeutend aufzulockern vermochte.

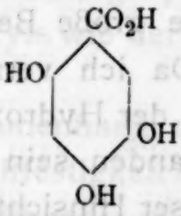
Da die Amido-β-resorcylsäure unbeständiger ist als die Brom-β-resorcylsäure, muß der Einfluß der Amidogruppe ein schwächerer sein als der des Broms; auffallend bleibt allerdings, daß die Amidobrom-β-resorcylsäure beständiger ist als die Dibrom-β-resorcylsäure. Vielleicht wirken zwei ungleiche Substituenten weniger auflockernd als zwei gleiche, was auch mit der relativen Beständigkeit der Bromnitro-β-resorcylsäure in Einklang steht.

Cazeneuve hat angegeben, daß bei Abwesenheit von Hydroxyl durch Brom keine auflockernde Wirkung ausgeübt wird und als Beispiel die große Beständigkeit der Tribrombenzoesäure angeführt. Da ich vermutete, daß ein Einfluß anderer Substituenten als der Hydroxylgruppe, wenn auch in schwächerem Maße, vorhanden sein müsse, habe ich die Dinitrobenzoesäuren[1] in dieser Hinsicht geprüft. Es hat sich nun ergeben, daß tatsächlich auch ohne Gegenwart von Hydroxyl Auflockerung eintritt und ferner, daß auch hier der Grad derselben von der Stellung der Substituenten abhängig ist. Als weiteres Resultat, gewissermaßen als Bestätigung des auf anderem Wege gefundenen Ergebnisses, zeigte sich die weitaus schwächere Wirkung der Nitrogruppe, sowohl im positiven wie im negativen Sinne, im Vergleich zur Hydroxylgruppe, denn die der β-Resorcylsäure entsprechende Dinitrobenzoesäure ist viel beständiger, die der α-Resorcylsäure entsprechende aber viel unbeständiger.

[1] Ich habe die Nitroverbindungen deshalb vorgezogen, weil bei der stärkeren Wirkung der Nitrogruppe gegenüber dem Brom geringere experimentelle Schwierigkeiten zu erwarten waren.

Was schließlich die merkwürdige Erscheinung anbelangt, daß die Kohlendioxydabspaltung beim Erhitzen mit Anilin (und anderen organischen Basen) weit leichter erfolgt als beim Erhitzen mit Wasser, so dürfte dies jedenfalls in irgend einer Weise mit der basischen Natur desselben zusammenhängen. Ich habe auch versucht durch Kochen mit Phenol, das doch den gleichen Siedepunkt hat wie Anilin, aus Gentisinsäure Kohlendioxyd abzuspalten, erhielt dabei aber kaum nennenswerte Mengen (1·41%) im Vergleich zu den beim Kochen mit Anilin erhaltenen (9·43). Anorganische Basen zeigen wieder das gerade entgegengesetzte Verhalten, indem sie direkt festigend auf die Carboxylgruppe einwirken. Vielleicht gelingt es durch eingehende Untersuchung der Reaktionsprodukte zwischen Anilin (oder anderen Amidoverbindungen) und substituierten Benzoesäuren unter verschiedenen Versuchsbedingungen auch diesen Punkt aufzuklären und bitte ich, mir dieses Arbeitsgebiet noch für einige Zeit zu überlassen.

Anmerkung. Während des Druckes dieser Arbeit erschien eine Mitteilung von G. Bargellini und E. Martegiani,[1] worin diese Forscher der Oxyhydrochinoncarbonsäure auf Grund ihrer Überführbarkeit in Asaronsäure die Strukturformel



beilegen. Da ich der Oxyhydrochinoncarbonsäure nur deshalb die auf p. 372 angegebene Strukturformel beigelegt hatte, weil sie mit Salzsäure und Methylalkohol nicht esterifizierbar war, schließe ich mich selbstverständlich der Ansicht Bargellini's und Martegiani's an. Die Säure kann dann als Protokatechusäure betrachtet werden, in die eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zur Carboxylgruppe eingetreten ist, was mit der größeren Unbeständigkeit in Einklang steht. Faßt man die Säure jedoch als substituierte β-Resorcylsäure auf, so ergibt sich ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber der Pyrogallolcarbonsäure. Beide Säuren leiten sich von β-Resorcylsäure durch Ersatz eines Wasserstoffes in Metastellung zur Carboxylgruppe durch Hydroxyl ab, bei der Pyrogallolcarbonsäure nimmt dabei die Beständigkeit zu, bei der Oxyhydrochinoncarbonsäure ab. Es zeigt dies, wie kompliziert die Verhältnisse bei den dreifach substituierten Benzoesäuren bereits sind, und welcher Einfluß auch der gegenseitigen Stellung der Substituenten (auch abgesehen von der Carboxylgruppe) zukommt.

[1] Gazetta chimica italiana, 42, II, 351.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XXXIII.

Die Löslichkeit der Ra-Emanation in Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur

von

Martin Kofler.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1912.)

Eine Untersuchung[1] über den Einfluß der Konzentration wässeriger Salzlösungen ($Pb[NO_3]_2$, $HgCl_2$, $AgNO_3$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $KMnO_4$, $FeSO_4$, KCl, $NaCl$, NH_4Cl, K_4FeCy_6, $C_{12}H_{22}O_{11}$) auf ihr Absorptionsvermögen für Ra-Emanation ergab das Resultat, daß das Absorptionsvermögen durch Salzzusatz verringert wird. Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit in Cartesischen Koordinaten (Absorptionsvermögen-Ordinate, spezifisches Gewicht-Abszisse) führt zu Kurven, welche in erster Annäherung das Gesetz einer *e*-Potenz befolgen. Die Neigung der Kurven gegen die Abszissenachse, d. h. die Abnahme des Absorptionsvermögens, die einer bestimmten, für alle Lösungen gleichen Änderung des spezifischen Gewichtes entspricht, ist für verschiedene Salze verschieden, im allgemeinen gilt die Regel: Die Löslichkeitsverminderung bei wachsender Konzentration des Salzes ist um so geringer, je größer das Molekulargewicht des gelösten Salzes ist. Äquimolekulare Lösungen haben angenähert gleiches Absorptionsvermögen.

---

[1] Phys. Zeitschrift, 1908, p. 6 ff.

Mit dieser Regel nicht im Einklange und daher besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Rohrzuckers. An Stelle der für die übrigen Salze gekrümmten Löslichkeitskurve tritt hier eine Gerade.

P. Steiner[1] hat die Löslichkeit des Wasserstoffes in wässerigen Salzlösungen untersucht und zufällig einige Salze mit aufgenommen, welche auch für meine Untersuchungen dienten. Vergleicht man die Ergebnisse für Wasserstoff und Ra-Emanation, so fällt zunächst die vollkommene Übereinstimmung des oben genannten Kurventypus auf und daneben noch besonders der Umstand, daß die Rohrzuckerlösung auch gegenüber dem Wasserstoff eine ausgesprochene Ausnahmsstellung einnimmt. Ordnet man die verschiedenen Salze nach der Größe ihres Molekulargewichtes, so zeigt sich auch hier die Regel: »Kleines Molekulargewicht — geringe Absorption« ziemlich gut erfüllt. Die chlorreichen Verbindungen $CaCl_2$, $AlCl_3$ weisen eine Verschiebung im Sinne einer Vergrößerung des Molekulargewichtes auf.

Wichtig ist das ziemlich analoge Verhalten von Ra-Emanation und Wasserstoff, also von Emanation und einem schwerlöslichen Gase, es kann hierin ein neuer Beleg für den gasartigen Charakter der Emanation erblickt werden. In gewisser Hinsicht scheinen bei der Emanation manche Gesetzmäßigkeiten sogar deutlicher zum Ausdrucke gebracht, vielleicht auch deshalb, weil durch das empfindliche elektrische Meßverfahren eine genauere quantitative Bestimmung der absorbierten Gasmenge ermöglicht ist als durch die gewöhnlich verwendete volumetrische Methode. Die Anschauung, daß die Ra-Emanation sich infolge ihrer hochgradigen Verdünnung und chemischen Inaktivität zum Studium des Lösungsvorganges überhaupt vielleicht besser eigne als ein anderes Gas, läßt es wünschenswert erscheinen, die Absorptionsmessungen innerhalb der Salzlösungen noch bedeutend zu erweitern.

Die nachstehend mitgeteilte Untersuchung bezieht sich auf destilliertes Wasser und bezweckt in erster Linie, den Lösungsvorgang innerhalb eines größeren Temperaturintervalles, als

[1] Ann. d. Phys. u. Chem. Neue Folge Bd. 52, 1894, p. 275 ff.

dies bisher für Emanation geschehen ist, zu verfolgen. Der Temperaturkoeffizient für höhere Temperaturen bietet deshalb großes Interesse, weil für Wasserstoff und Helium die Löslichkeitskurve mit steigender Temperatur ein Minimum durchläuft, während für andere Gase ein derartiges Verhalten nicht nachgewiesen ist.

Meßverfahren.

Unter »Löslichkeit der Ra-Emanation in einer Flüssigkeit bei der Temperatur t« verstehen wir das Verhältnis der Emanationskonzentration in der flüssigen Phase zu der Konzentration in der gasförmigen Phase nach Eintritt des Absorptionsgleichgewichtes bei der Temperatur t.

Wir bringen in ein Schüttelgefäß (Fig. 1) vom Volumen V eine mit Emanation beschickte Flüssigkeitsmenge v und stellen durch kräftiges Schütteln das Absorptionsgleichgewicht her, trennen möglichst rasch und unter sorgfältigem Vermeiden von Luftblasen die beiden Phasen und bestimmen den Emanationsgehalt von Luft und Flüssigkeit. Die Löslichkeit der Emanation in der Flüssigkeit ist dann durch den Ausdruck

$$\alpha = \frac{V-v}{v} \cdot \frac{E'}{E}$$

gegeben, worin E die gesamte in der Luft enthaltene Emanationsmenge, E' jene der Flüssigkeit bedeutet. Es ist also neben der genauen Volumsmessung (V, v) nur die Kenntnis des Verhältnisses $\frac{E'}{E}$ nötig. Letzteres wurde nach der α-Strahlen-Zirkulationsmethode (Mache) bestimmt. Es standen zwei annähernd gleiche Meßräume (Aluminiumblatt-Elektroskope von Günther und Tegetmeyer, Elektroskoptische mit drei symmetrisch angeordneten Messingstäben nach Schweidler versehen, die zur Aufladung verwendete Magnetnadel zur Vermeidung von Kapazitätsänderungen in zwangsweisem Kontakte mit einem auf der Bodenplatte festgelöteten, also geerdeten Metallstifte) zur Verfügung, so daß man annehmen durfte, die Bildung der induzierten Aktivität erfolge in beiden in großer Annäherung nach demselben Gesetze. Wurden beide Meßräume

hintereinander geschaltet, eine beliebige Emanationsmenge mittels Gasgebläse gleichmäßig zwischen ihnen verteilt und nach Eintritt des Gleichgewichtes zwischen Emanation und induzierter Aktivität in beiden der Voltabfall pro Minute gemessen, so konnte hieraus ein Reduktionsfaktor abgeleitet

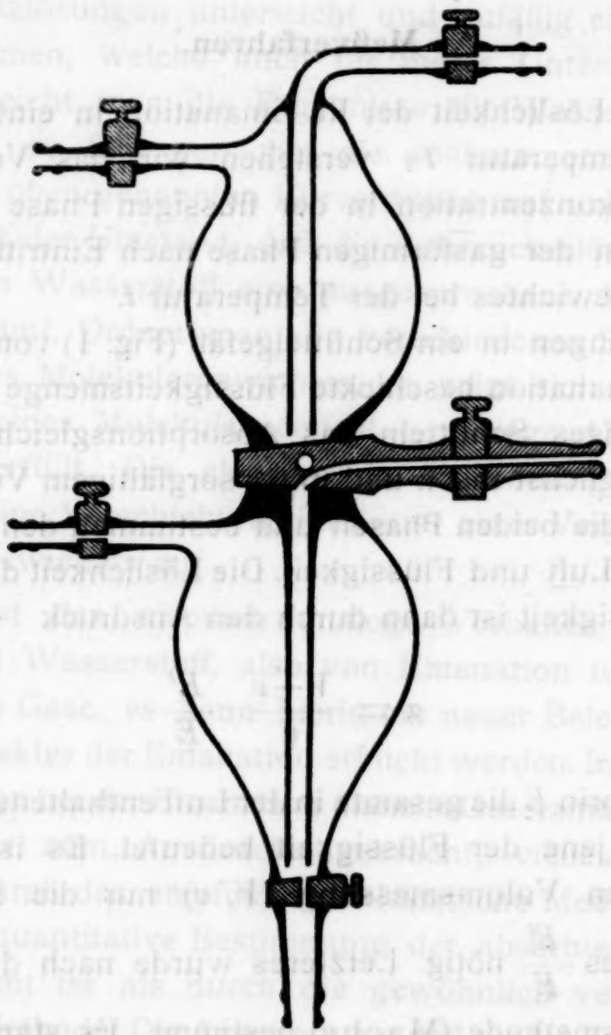


Fig. 1.

werden, der auf geringe Volumunterschiede der Meßglocken und nicht vollkommen gleiche Ausbildung der induzierten Aktivität Rücksicht nimmt. Bedeuten C, R, V, E beziehungsweise Kapazität, Volumen, Voltabfall pro Minute und Emanationsmenge pro Kubikzentimeter, so ist $R.E(1+a)$ proportional dem gemessenen elektrischen Strome $C.V$. Hierin bezieht sich a auf die induzierte Aktivität. Analoges gilt für den zweiten

Meßraum und, da E in beiden Fällen dieselbe Größe hat, besteht die Beziehung

$$\frac{R(1+a)}{R'(1+a')} = \frac{C.V}{C'.V'}.$$

Derart sind die beiden Aktivitätsmessungen nach Eintritt des Gleichgewichtes direkt vergleichbar und können als Maß für die Emanation gelten, ohne daß die induzierte Aktivität berücksichtigt zu werden braucht.

Beim Versuche wurde folgendermaßen vorgegangen. Nachdem die Flüssigkeit (500 cm^3) im Schüttelgefäße (650 cm^3) mittels hindurchgepreßter emanationshaltiger Luft aktiviert worden, wurde dieselbe im Wasserbade von bekannter Temperatur durch mindestens 10 Minuten geschüttelt und von der gasförmigen Phase durch Abfließenlassen getrennt. Jede der beiden Phasen wurde an ihren Meßraum angeschlossen und die Luft mittels Gebläse im Kreise getrieben. Im Falle der flüssigen Phase wurde der Luftstrom durch 20 Minuten, im Falle der gasförmigen durch 5 Minuten unterhalten. Die Aktivitätsmessungen erfolgten frühestens $2^1/_2$ bis 3 Stunden nach Einführung der Emanation, und zwar in der Weise, daß die Zeit für denselben Potentialabfall (immer zwischen denselben Skalenteilen $^{16}/_{10}$ und gleichzeitig $^{15}/_{10}$) bestimmt wurde. Die natürliche Zerstreuung wurde jedesmal zu Beginn des Versuches gemessen, das Elektroskop stets positiv geladen. Hinsichtlich der erreichten Genauigkeit möge bemerkt werden:

Die Aktivitäten zeigten während der Messung geringe Schwankungen im Sinne einer Abnahme, wahrscheinlich infolge der von Mache angegebenen Umlagerung der induzierten Aktivität. Es wurden 4 bis 10 Messungen zum Mittel vereinigt. Die geringen Änderungen der natürlichen Zerstreuung vom Momente der Einführung der Emanation bis zum Augenblicke der Messung konnten nicht berücksichtigt werden. Von größerem Einflusse waren Ungenauigkeiten in der Volumsbestimmung. Bei höheren Temperaturen lockerten sich infolge des Überdruckes öfters die Glasstöpsel des Schüttelgefäßes und wurde Flüssigkeit ausgepreßt. Das Flüssigkeitsvolumen wurde stets nach Beendigung des Quirlprozesses nochmals gemessen und

auch der kleine Überfüllungsverlust (1 bis 2 cm^3), der bei der Gasphase zurückblieb, korrigiert. Die mitgeteilten Temperaturen sind im allgemeinen auf 1° C. genau, oberhalb 40° betrugen die Temperaturschwankungen während des Schüttelns im Maximum 5° C., angegeben sind Mittelwerte.

Die Versuchsschwierigkeiten steigerten sich sowohl bei tiefen Temperaturen infolge der schwierigen Trennung der beiden Phasen als auch bei hohen Temperaturen, weil das Schüttelgefäß stets gefährdet ist. Die mitgeteilten Löslichkeitswerte sind durchwegs Einzelwerte, nicht Mittelwerte, wurden aber nicht in der angeführten Reihenfolge gewonnen, sondern die Auswahl der Temperatur dem Zufalle überlassen. Der regelmäßige Kurvenverlauf kann also in gewissem Sinne als Maßstab für die erreichte Meßgenauigkeit dienen.

Meßresultate.

Temperatur °C.	Löslichkeit α	Temperatur °C.	Löslichkeit α
0·5	0·526	60	0·127
17·5	0·283	74	0·112
35	0·185	79	0·111
41	0·161	82	0·111
51	0·138	91	0·108

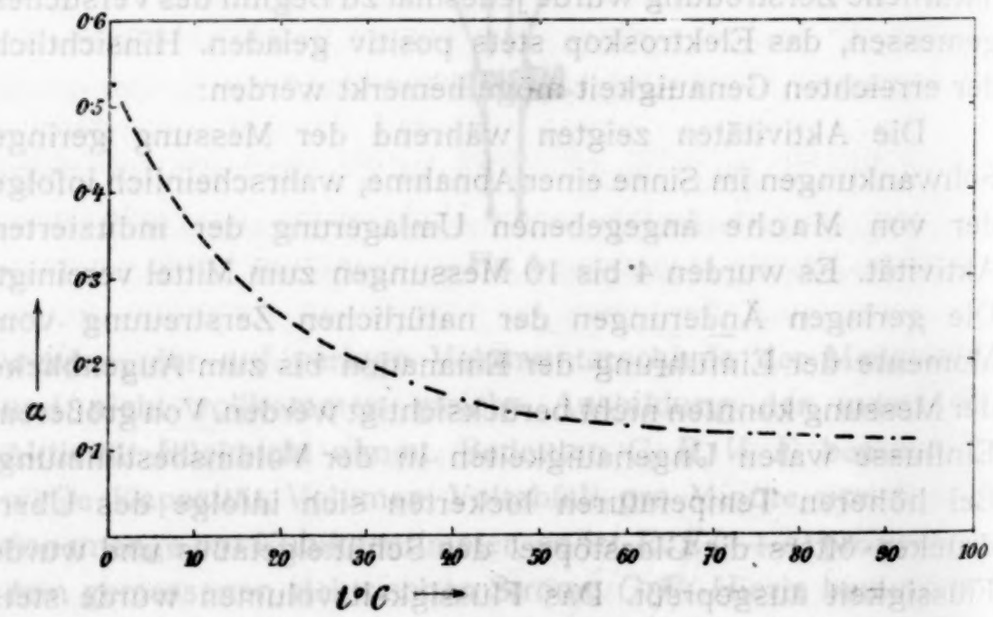


Fig. 2.

Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur stetig ab. Wie bei den übrigen Gasen ist die Temperatur größter Löslichkeit zugleich auch die Temperatur größter Löslichkeitsänderung, d. h. auch der Temperaturkoeffizient nimmt mit steigender Temperatur ab. Nachstehende Tabelle enthält für eine größere Anzahl von Gasen und Dämpfen die prozentische Änderung der Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 18° C., m bedeutet das Molekulargewicht des Gases.

	$\frac{\alpha_0 - \alpha_{18}}{\alpha_0}$	m
Wasserstoff	= 0·14	= 2
Helium	0·07	4
Methan	0·38	16
Ammoniak	0·43	17
Acetylen	0·38	26
Stickstoff	0·32	28
Kohlenoxyd	0·32	28
Äthylen	0·43	28
Luft	0·33	(29)
Stickoxyd	0·34	30
Äthan	0·49	30
Sauerstoff	0·34	32
Schwefelwasserstoff	0·40	34
Chlorwasserstoff ...	0·12	37
Argon	0·33	40
Propylen	0·50	42
Kohlensäure	0·46	44
Stickoxydul	0·49	44
Kohlenoxysulfid ...	0·59	60
Schwefeldioxyd	0·47	64
Chlor	0·51	71
Bromdampf	0·61	160
Ra-Emanation	0·49	(222)

Die prozentische Änderung der Löslichkeit wächst mit dem Molekulargewichte des gelösten Gases. Der für Ra-Emanation erhaltene Temperaturkoeffizient ist von gleicher Größenordnung

wie jener der übrigen Gase. Infolge der ungleichen Genauigkeit, mit der die Absorptionsmessungen für die verschiedenen Gase durchgeführt wurden, kann die sehr wahrscheinlich bestehende Beziehung zwischen Löslichkeit und Molekulargewicht nicht näher angegeben werden.

Ein Minimum der Löslichkeit, wie dies für Helium und Wasserstoff gefunden wurde, konnte für Ra-Emanation nicht nachgewiesen werden. Bei Temperaturen oberhalb 70° C. sind aber die Löslichkeitsschwankungen äußerst gering, so daß die Löslichkeit innerhalb der Versuchsfehler als konstant gelten kann. Es möge noch besonders vermerkt werden, daß auch für Wasserstoff nicht alle Messungen ein deutliches Minimum ergaben.

L. W. Winkler[1] kam auf empirischem Wege zu dem Resultate, daß die Veränderlichkeit der inneren Reibung des Wassers mit der Temperatur als eigentliche Ursache der Löslichkeitsabnahme bei steigender Temperatur anzusehen sei. Stellt man den bezüglichen Zusammenhang zwischen Reibung, beziehungsweise Absorptionsvermögen und Temperatur graphisch dar, so ist auch der übereinstimmende Kurvenverlauf höchst auffällig, doch ist es nicht ohne weiteres verständlich, wie dieser Zusammenhang zu denken wäre. Solange chemische Wirkungen ausgeschlossen werden, sollte meiner Ansicht nach eine derart ausgesprochene Beziehung auch dann sich klar zeigen, wenn man verschiedene Lösungsmittel hinsichtlich ihres Absorptionsvermögens für dasselbe Gas prüft. Ziehen wir z. B. die bezüglichen Messungen heran, die von E. Ramstedt[2] für Ra-Emanation publiziert wurden, so zeigt sich aber gerade das entgegengesetzte Verhalten, nämlich große Reibung, geringe Löslichkeit, während bei der Temperaturabhängigkeit großer Reibung auch große Löslichkeit entsprach.

Chr. Bohr[3] hat auf eine Beziehung zwischen Löslichkeit und absoluter Temperatur hingewiesen, welche für eine Reihe von Gasen innerhalb eines sehr beträchtlichen Temperatur-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, 9 (1892), p. 171 ff.
[2] Le Radium, 8, Juli 1911.
[3] Ann. d. Phys. u. Chemie, 62 (1897), p. 644 ff.

intervalles das Produkt $\alpha . T$ als lineare Funktion der Löslichkeit α ergab. Nach Bohr gilt demnach

$$\alpha(T-n) = K,$$

worin n und K Konstante bedeuten, die von Gas zu Gas variieren. Ich habe diese Beziehung auch für Ra-Emanation geprüft und in dem Temperaturintervalle 0° bis 75° C. als sehr genau erfüllt gefunden. Oberhalb 75° zeigt die Löslichkeit kaum mehr eine Abnahme, das Produkt αT nimmt daher wieder zu. Es ist auffällig, daß für die Mehrzahl der Gase die Gültigkeit obigen Gesetzes gerade in dem Temperaturbereiche 50° bis 70° erlischt und hat schon Bohr zu der Bemerkung veranlaßt: »Es muß also bei einer Temperatur von zirka 50° bis 60° C. eine ziemlich jähe Veränderung in den die Absorption bedingenden Verhältnissen eingetreten sein....., speziell ist zu bemerken, daß das von Bohr und Bock nachgewiesene Minimum des α des Wasserstoffes gerade bei derjenigen Temperatur eintritt, wo die Veränderung der αT-Kurven des Sauerstoffes und des Stickstoffes eine Veränderung der Absorptionsbedingungen anzeigt.«

Für Helium tritt diese plötzliche Änderung in den Löslichkeitsbedingungen allerdings schon bei einer Temperatur von zirka 20° C. ein. Bei höheren Temperaturen scheint die αT-Kurve wieder angenähert in eine Gerade überzugehen, doch sind die Werte der Löslichkeit zu ungenau bestimmt, um Sicheres angeben zu können.

Auch L. W. Winkler kommt bei seinen Betrachtungen über innere Reibung und Absorption auf das Löslichkeitsminimum des Wasserstoffes zu sprechen und findet, daß die Dichteabnahme des Wassers eine Steigerung des Absorptionsvermögens bewirkt, daß dieser Einfluß aber erst bei höheren Temperaturen, wenn also die innere Reibung nur mehr wenig abnimmt, voll zur Geltung kommen kann. Nach Winkler muß der Absorptionskoeffizient bei einer bestimmten Temperatur ein Minimum erreichen, für Wasserstoff wäre dieses zufolge des kleinen Molekulargewichtes schon bei 60° C. Auf ganz anderem Wege kam ich zu ähnlichen Schlüssen. Es sei daher gestattet, das Bild, nach dem ich mir

die genannte Erscheinung zu erklären versuchte, kurz wiederzugeben.

Die eingangs erwähnte Untersuchung des Absorptionsvermögens wässeriger Salzlösungen ergab eine Abnahme der Löslichkeit bei Verwendung konzentrierterer Salzlösungen als Lösungsmittel, d. h. je größer die Zahl der gelösten Salzmoleküle war, um so geringer war die Fähigkeit der Salzlösung, noch die Emanation (ein Gas) zu absorbieren. Rohrzuckerlösung zeigte fast lineare Abnahme der Löslichkeit mit der Konzentration, Elektrolyte dagegen wiesen deutlich gekrümmte Kurven auf, zeigten also gegenüber dem Nichtelektrolyten Zucker eine gesteigerte Absorptionsverminderung. Es ist daher sehr naheliegend, für diesen Unterschied zwischen Elektrolyt und Nichtelektrolyt die Dissoziation verantwortlich zu machen und ihren Einfluß so zu deuten, daß durch die Vermehrung der Zahl der in der Lösung vorhandenen selbständigen Teile (Moleküle+Ionen) der für die Absorption in der Lösung freie Raum vermindert und deshalb die pro Kubikzentimeter absorbierbare Gasmenge verringert werde. Dazu ist die Annahme nötig, daß die Moleküldimensionen des Gases mit den intermolekularen Zwischenräumen von gleicher Größenordnung seien. Unter molekularen Dimensionen, beziehungsweise Zwischenräumen sind jene Größen gemeint, welche sich auf das Molekül als bewegliches Individuum, respektive auf die Zwischenräume, die zwischen den bewegten Molekülen noch anzunehmen wären, beziehen. Neben den Volumsverhältnissen im eigentlichen Sinne käme also noch die innere Energie des Lösungsmittels und Gases erheblich in Betracht.[1]

[1] Nach O. E. Meyer (Kinetische Theorie der Gase, 1877, p. 222) wird der für eine Molekel beanspruchte Raum wahrscheinlich nicht bloß durch die lebendige Kraft, sondern auch durch die Geschwindigkeit bestimmt. Von zwei verschiedenartigen Molekeln, deren Energie gleich ist, müßte die leichtere infolge ihrer rascheren Bewegung einen größeren Raum für sich beanspruchen. Die kinetische Theorie läßt daher, solange chemische Einflüsse ausgeschlossen sind, erwarten, daß spezifisch leichtere Gase in demselben Lösungsmittel unter sonst gleichen Bedingungen schwerer löslich sind, was die Erfahrung im allgemeinen bestätigt.

Es sei bei einer beliebigen Temperatur, etwa bei 0° C., Absorptionsgleichgewicht eingetreten. Erwärmen wir nun die beiden aneinander grenzenden Phasen (Flüssigkeit und Gas), so wird die Expansivkraft des Gases in beiden Phasen in gleicher Weise zunehmen. Gleichzeitig erfährt aber das Lösungsmittel weitgehende Veränderungen. Die Flüssigkeitsmoleküle stehen unter dem beträchtlichen inneren Drucke (Kohäsionsdruck). Mit steigender Temperatur nimmt letzterer ab, das Volumen der Flüssigkeitsmoleküle also sehr wahrscheinlich zu.[1] Komplexe Moleküle spalten sich allmählich in ihre Bestandteile (einfache Moleküle), der molekulare Verband lockert sich, eventuell tritt sogar Dissoziation ein. Bei Wasser wächst der Dampfdruck anfangs unbeträchtlich, auch die Volumsausdehnung ist unbedeutend. Von 40° bis 50° C. an nimmt aber die Tension rapid zu, entsprechend wächst die Volumzunahme rascher und der Zustand des Lösungsmittels nähert sich allmählich dem gasförmigen, bei dem vollkommene Absorption eintreten muß. Sobald die Wärmeenergie schon hinreicht, um größere Zwischenräume zu schaffen, ist für das zu absorbierende Gas auch mehr Raum vorhanden. Demnach wären hauptsächlich zwei Vorgänge zu berücksichtigen: einerseits Rückbildung einer eventuell vorhandenen Association, wie bei Wasser, und Lockerung des molekularen Gefüges, wodurch der intermolekulare Raum verringert wird, andrerseits ein Anwachsen der Wärmeenergie der Flüssigkeit, wodurch die Kräfte, denen der flüssige Zustand seine Existenz verdankt, schließlich überwunden und größere Zwischenräume geschaffen werden. Solange der erstere Vorgang vorherrscht, also das Volumen beschränkt wird, nimmt die Löslichkeit ab, sobald der zweite Vorgang das Übergewicht erhält, nimmt die Löslichkeit unbegrenzt zu; damit sind die für die Existenz eines Minimums nötigen Vorraussetzungen gegeben.

Vielleicht ist also die von Winkler eingeführte Beziehung zwischen Löslichkeit und innerer Reibung darauf zurückzuführen, daß die Reibung bei Lockerung des molekularen Gefüges verringert wird, und sind in Wirklichkeit die Volumsverhältnisse

[1] Vergl. Traube, Grundriß der physik. Chemie, 1904, p. 93.

das Bestimmende, die durch den Wärmegehalt modifiziert werden. Es wäre demnach das Minimum der Löslichkeit bei einer bestimmten Temperatur eine allgemein gültige Forderung. Daß nach Just auch Lösungsmittel mit positivem Temperaturkoeffizienten existieren, könnte vielleicht darin seine Erklärung finden, daß die Versuchstemperatur oberhalb der Minimumstemperatur lag.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XXXIV.

Über eine neue Methode zur Konzentrierung von Polonium

von

Dr. **Fritz Paneth.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1912.)

Reines Polonium gewinnt man bekanntlich am bequemsten durch Elektrolyse einer Radiobleilösung. St. Meyer und E. v. Schweidler verwendeten Bleiacetat, aber auch aus Bleinitratlösungen läßt es sich durch Anwendung einer Klemmenspannung und Säurekonzentration, bei der sich Blei nicht mehr kathodisch abscheidet, in sehr reiner Form auf Platinelektroden niederschlagen.

Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß man wegen der beschränkten Löslichkeit der Bleisalze zur Gewinnung stärkerer Poloniumpräparate große Mengen Flüssigkeit der Elektrolyse unterwerfen muß; dies kann man dadurch vermeiden, daß man vorher durch Ausfällen oder Auskrystallisieren einen Teil des Bleis aus der Lösung entfernt und diese dann eindampft.

Bei Dialysierversuchen mit radioaktiven Substanzen, über die in anderem Zusammenhang ausführlicher berichtet werden wird, wurde ich auf einen davon prinzipiell verschiedenen Weg aufmerksam, der gleichfalls zur Trennung des Poloniums von Blei und Radium *D* (nicht von Radium *E*) dienen kann. Es zeigte sich nämlich, daß Polonium nicht oder nur in äußerst geringem Maße die Fähigkeit hat, durch tierische Blase oder

Pergamentpapier zu diffundieren;[1] man besitzt demnach hierin ein Mittel, es in derselben Weise von dem Hauptanteil beigemengter Substanzen zu trennen, wie man Kolloide von Krystalloiden befreit. Zu diesem Zweck füllt man die konzentrierte Lösung von Radiobleinitrat in Schläuche aus dünnem Pergamentpapier und hängt diese in reines Wasser; das Blei diffundiert rasch nach außen und in ungeändertem Konzentrationsverhältnis zum Blei auch das Radium *D*. Das gesamte Polonium bleibt (soweit es nicht von den Wänden des Schlauches adsorbiert wird) in der inneren, nun stark verdünnten Bleilösung zurück; auf diese Weise kann man also ohne jeden chemischen Eingriff Präparate herstellen, die viel mehr Polonium enthalten, als dem Gleichgewicht mit dem vorhandenen Ra *D* entspricht.

Da es bei Versuchen mit Ra *D* manchmal wünschenswert ist, von Polonium möglichst freies Radioblei zur Verfügung zu haben, wird vielleicht auch in solchen Fällen eine Dialyse der oben beschriebenen Art von Nutzen sein; wenn man die Radiobleilösung etwa 12 Stunden, bevor man sie verwenden will, durch Pergamentpapier diffundieren läßt, erhält man sie praktisch vollkommen frei von Polonium und dieses Verfahren ist einfacher und viel wirksamer als z. B. das Auskochen mit Tierkohle.

---

[1] Es sind Versuche im Gang, um zu entscheiden, inwiefern dieses Verhalten des Poloniums durch die Gegenwart anderer Salze als Bleinitrat beeinflußt wird.

Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols

(IV. Mitteilung)[1]

von

Max Bamberger und **Karl Krüse.**

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien und aus dem Physikalischen Kabinett des k. k. Reformrealgymnasiums in Bozen.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Im nachstehenden finden sich die Resultate der im Jahre 1911 ausgeführten Arbeiten über die Radioaktivität der Mineralquellen Tirols zusammengestellt.

Zur Bestimmung der Radioaktivität dienten das Engler'sche Fontaktoskop[2] sowie das Fontaktometer[3] von Mache und Meyer.

Die in den Tabellen angegebenen Zahlen geben den für 1 *l* Wasser direkt ermittelten oder, da in Fällen geringere Wassermassen benutzt wurden, den für 1 *l* umgerechneten Potentialabfall in Volt pro 1 Stunde unter Berücksichtigung des Normalverlustes und der im Versuchswasser zurückgebliebenen Emanation an.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *29*, 317 (1908); *31*, 221 (1910); *32*, 797 (1911).

[2] Kapazität der Elektroskope Nr. 2220 und 2211: 13·9 und 13·4.

[3] Kapazität des Elektroskops Nr. 2733 betrug 10·8.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1911					
Venetberg	Pitztal	12. VIII.	Trinkwasserquelle nächst der Venetalpe	—	Glimmerschiefer	77·1	0·92
Klockerwald oberhalb Wenns	»	15. »	Schlöterbrunnen	5·0	»	346·3	4·4
»	»	15. »	Quelle oben am schrägen Weg	11·7	»	29·8	0·4
»	»	15. »	Quelle oberhalb des Klockerbodens	5·0	»	272·7	3·5
»	»	15. »	Quelle bei der Kälberhütte	5·0	»	307·5	4·0
»	»	15. »	Quelle im Walde ob der Reitwies	5·5	»	435·6	5·6
»	»	15. »	Quelle beim Thomas Will	7·0	»	57·6	0·74
Obsteig	Mieminger Plateau	18. »	Stifterquelle	7·0	Dolomit	144·0	1·84
»	»	18. »	Eustachiusquelle	9·0	»	175·7	2·26
Auf der Schön-Schönlarch	Pitztal	24. »	Quelle am Ufer der Pitz zwischen Schön und Schönlarch	8·5	Hornblendeschiefer	169·0	2·18
Krabichl	»	24. »	Dorfbrunnen	6·0	Glimmerschiefer	82·6	1·0

Imsterau	Oberinntal	27. »	Brunnen beim Plungger	10·0	Dolomit	1219·7	15·7
»	»	1. IX.	» » »	10·0	»	1376·4	17·7
»	»	27. VIII.	Quelle auf der Wiese	11·0	Dolom. Kalk	85·9	1·1
»	»	27. »	Brunnen im Unterhof [1]	9·0	» »	2071·2	26·7
»	»	1. IX.	» » »	9·0	» »	2305·4	29·7
»	»	27. VIII.	Quelle beim oberen Plunggerhaus.	11·0	Quarzknollen	189·0	2·4
»	»	1. IX.	Ziehbrunnen beim Plungger.....	13·0	—	149·7	1·92
Gstamerschlucht	Villnößtal	21. »	I. Quelle von rechts [2].....	6·0	Phyllit	295·4	2·95
»	»	21. »	II. » » » [2].....	6·0	»	225·6	2·25
»	»	8. X.	I. » » » [2].....	7·0	»	427·3	5·5
»	»	8. »	II. » » » [2].....	7·0	»	524·0	6·7
»	»	8. »	Quelle am Wege zur Gstamerschlucht.....	7·0	»	678·8	8·7
Villnößerschlucht	»	21. IX.	I. Starke Eisenquelle.....	—	Quarzitschiefer	2679·0	34·5
»	»	21. »	I. » »	5·0	»	2679·0	34·5
»	»	23. »	I. » »	5·0	»	2825·3	36·3
»	»	8. X.	I. » »	6·0	»	2538·2	32·7
»	»	21. XI.	I. » »	—	»	3343·0	43·05

[1] Die Quelle entspringt am Fuße des Kogelberges. Aus der geologischen Karte ist zu entnehmen, daß der Burgstall und dessen Abhang gegen den Inn (Arzler Wald) aus triadischen Kalken und Liaskalken besteht, welche beide am Südabhange des Burgstall an untere Trias und schließlich an Quarzphyllit stoßen.

[2] Die rotbraun gefärbten Quellabsätze enthalten viel Mangan und liefern beim Behandeln mit Salzsäure Chlor.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1911					
Villnößerschlucht	Villnößtal	22. IX.	II. Starke Eisenquelle[1, 2]	6·0	Graphitquarzit[3]	6545·4	84·2
»	»	8. X.	II. » »	6·0	»	7408·3	95·3
»	»	3. XI.	II. » »	5·0	»	6407·0	82·4
»	»	3. »	II. » »	5·0	»	6231·1	80·11
»	»	15. »	II. » »	4·5	»	6074·0	78·2
»	»	15. »	II. » »	4·5	»	8529·2	85·3
»	»	21. IX.	Kreßwasser	—	—	211·4	2·7
Flitzerschlucht	Flitzertal	21. »	Quellwasser.....	—	Phyllit	298·0	3·8
»	»	8. X.	Eisenquelle *A*[4]	5·0	»	7·23	0·09
»	»	8. »	» *B*[4]	5·0	»	185·1	2·4
»	»	8. »	» *C*[4]	6·0	»	183·8	2·36
»	»	26. XI.	» *D*[4]	—	»	211·8	2·7
Grasstein	Eisacktal	3. X.	Quelle des Gasthauses zur »Sachsenklemme«	9·0	Granit	118·0	1·17
»	»	3. »	Trinkwasserquelle der Fabrik Josef v. Pretz	9·0	»	172·5	2·2

Mittewald	Eisacktal	3. X.	Quelle bei der Kirche	8·0	Granit	162·6	2·1
Oberau bei Franzensfeste	»	3. »	Trinkwasserbrunnen des Gasthauses beim Seeber	7·0	»	33·1	0·4
Brixener städtische Trinkwasserquellen in Spiluck	Schalderertal	4. X.	Quelle auf Grundparzellen 2778, 2779.....	5·0	Schuttkegel von grobkörnigem Diorit, eratischer Granit und Phyllit, Glimmerschiefer	427·0	5·5
»	»	4. »	Quelle auf Grundparzelle 2778 ...	5·0	»	504·2	6·5
»	»	4. »	Grundparzelle 2786/2.....	5·0	»	372·9	4·8
»	»	4. »	» » 2786/2.....	5·0	»	120·0	1·5
Spiluck	»	4. »	Quelle bei der Steinwiesalpe	5·2	»	0·0	0·0
»	»	4. »	Quelle am Bache nordöstlich der Steinwiesalpe (Höhe 1500 *m*) ..	5·8	grobkörniger Diorit	27·7	0·36

[1] Prof. H. Mache hatte die Güte, mit dem Wasser der II. starken Eisenquelle (gesammelt am 3. und 15. November) Emanationsbestimmungen mit dem Zirkulationsapparat auszuführen und erhielt für diese den Wert von 78·8 Einheiten.

[2] Herr Oberleutnant Burian hatte die Güte, die quantitative Analyse des Wassers der II. starken Eisenquelle vorzunehmen. — In 10.000 Teilen sind enthalten: Trockenrückstand 1·17 *g* — $Fe_2O_3+Al_2O_3+P_2O_5$ 0·04, MnO 0·01, CaO 0·15, MgO 0·17, Na_2O 0·07, SiO_2 0·12, SO_3 0·398, geringe Mengen von Kohlensäure. — Der aus dem Quellwasser abgeschiedene rotbraune Absatz ist in Salzsäure zum größten Teile löslich und enthält viel Eisen und Mangan sowie geringe Mengen von Phosphorsäure und liefert beim Behandeln mit Salzsäure Chlor. Die Resultate der genaueren Untersuchung dieses Sedimentes werden in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden.

[3] Die petrographische Schilderung folgt auf p. 419.

[4] Die rotbraun gefärbten Quellabsätze enthalten viel Mangan und liefern beim Behandeln mit Salzsäure auch Chlor.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1911					
Spiluck	Schalderertal	4. X.	Quelle am Wege unterhalb des Gostnerbauers	7·6	Diorit	0·0	0·0
»	»	4. »	Quelle am Wege von Spiluck nach Vahrn	9·0	Phyllit	0·0	0·0
Knappenloch	»	28. XII.	Quellen im Endstollen und Hauptstollen	8·0	»	751·0	9·6
Steinach am Brenner	Wipptal	26. VIII.	Quelle bei der Sennhütte auf der Bergeralpe	6·8	Quarzitischer Phyllit	120·2	1·50
» » »	»	26. »	Quelle im Walde neben der Bergeralpe	5·8	Dolom. Kalk Quarzit	58·9	0·73
» » »	»	27. »	Trinkwasserquelle für den Steidlhof	8·9	—	43·7	0·54
» » »	»	27. »	Trinkwasserquelle von Plon bei Steinach	6·6	Quarzitschiefer	1093·5	13·6
» » »	»	27. »	Quelle der Steinacher Wasserleitung am Nößlacherjoch	6·3	aus Kalk	77·8	0·96
» » »	»	27. »	Quelle am Waldwege oberhalb der Ploner Trinkwasserquelle	4·9	» »	170·3	2·11

» » »	»	27. »	Quelle auf der Almwiese ober der Ploner Trinkwasserquelle.....	7·7	Quarzitischer Phyllit	41·8	0·52
» » »	»	27. »	Quelle auf der Wiese am Wege nach Trins innerhalb des Herrnwasserl	7·7	—	174·2	2·2
Stafflach bei Gries am Brenner	»	28. »	Quelle in der Wiese am Steige von Stafflach nach Nößlach.....	8·8	—	207·1	2·6
Nößlach bei Gries am Brenner	»	28. »	Quelle des Ortsbrunnens[1]	8·0	aus Phyllit	819·6	10·2
»	»	28. »	Quelle ober der Trinkwasserquelle von Nößlach	8·8	» »	81·2	1·01
Bad Moos	Sextental	21. »	Eisenquelle	6·1	Kalk	62·3	0·77
» »	»	21. »	Schwefelquelle	6·0	»	41·1	0·51
» »	»	21. »	Magenquelle	7·4	»	46·4	0·57
» »	»	21. »	Augenwasser (neben der Magenquelle)	6·2	»	46·0	0·57
Bad Jungbrunn bei Dölsach	Pustertal	23. »	Jungbrunnen	6·5	»	63·3	0·78

[1] Gegenüber den Messungen des Vorjahres weisen die beiden Trinkwasserquellen von Plon und Nößlach eine etwas höhere Temperatur und Radioaktivität auf, was eine Folge des übermäßig heißen und niederschlagsarmen Sommers 1911 sein dürfte (vgl. III. Mitteilung, p. 12).

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheeinheiten $i \times 10^3$
		1911					
Bad Leopoldsruhe[1] bei Lienz	Pustertal	24. VIII.	Augenbrünnl (Eisenquelle)	9·0	Glimmerschiefer	210·6	2·6
»	»	24. »	Leopoldsbrunnen	7·4	»	90·6	1·12
»	»	24. »	Quelle neben dem Augenbrünnl	10·4	»	32·2	0·40
»	»	24. »	Trinkwasserquelle	8·4	»	402·2	5·0
Bad Weitlanbrunn bei Sillian	»	22. »	Badequelle[2]	6·3	Quarzphyllit	18·8	0·23
Bad Mittewald an der Drau	»	23. »	Trink- und Badequelle des Gasthauses (linkes Drauufer)	8·3	Gneisphyllit	212·3	2·6
»	»	23. »	Kleine Quelle hinter dem Gasthause (linkes Drauufer)	9·4	»	297·1	3·7
»	»	23. »	Alte Badequelle[3] (rechtes Drauufer)	8·9	Kalk	0·0	0·0
»	»	23. »	Brunnen neben dem Hause (im Wäldchen)	10·4	Gneisphyllit	100·0	1·24
Bad Waldbrunn bei Welsberg	»	25. »	Wallburgaquelle (Badequelle)	6·0	aus Sand über Quarzphyllit	23·2	0·29
»	»	25. »	Quelle hinter dem Hause	8·0	»	31·1	0·39

»	»	25. »	Quelle neben dem Teiche.....	8·8	»	45·5	0·56
Bad Ratzes am Schlern	Eisacktal	10. VI.	Trinkwasserquelle nach Seis außerhalb des Bades (am Wege)	5·8	Augitporphyr (in Blöcken)	127·4	1·58
»	»	11. »	Eisenquelle	6·0	Melaphyr	1436·3	17·8
Bad Cavelonte bei Panchia	Fleimstal	8. IX.	Trinkwasserquelle.....	7·9	Quarzporphyr	54·1	0·67
»	»	8. »	Eisenquelle:[4]				
			a) Süßer Tropfen	6·5	Quarzit	259·5	3·2
			b) Herber Tropfen	6·5	»	231·6	2·9

[1] Das Gestein, in dem die Quellen ihren Ursprung haben, ist graubräunlich, von ziemlich feinkörnigem Gefüge, es scheint an manchen Stellen in Tonschiefer überzugehen und ist von zahlreichen Eisenoxydadern durchzogen. Chemische Analyse des Leopoldsbrunnen und Augenbrünnl von J. Oellacher in Innsbruck (Franz Keil, Das Mineralbad Leopoldsruhe nächst Lienz in Tirol. Wagner, Innsbruck 1856).

[2] Chemische Analyse von Prof. Leobisch, Innsbruck 1904 (Prospekt des Bades Weitlanbrunn).

[3] Die alte Badequelle wurde im Jahre 1882 verschüttet und ist seitdem nicht mehr in Verwendung. Sie entsprang jenseits der Drau (rechtes Ufer), etwa 200 *m* ober der Talsohle; die genaue Ursprungsstelle konnte nicht mehr angegeben werden.

[4] Die Eisenquelle entspringt an mehreren Stellen im Hintergrund eines alten Bergwerksstollens. Das von den Wänden des Stollens abtropfende Wasser wird in Blechkannen gesammelt und mittels einer eigenen Drahtseilbahn zum Badehause hinunter befördert. Man unterscheidet nach dem Geschmacke des Wassers mehrere sogenannte »Tropfen«, namentlich einen »süßen« und einen »herben«. Analyse von Prof. F. Selmi, Bologna 1864 (Leonardi, Analisi dell'Acqua Ferruginosa di Cavelonte, Cavalese 1898). Nach Zehenter, Die Mineralquellen Tirols, p. 41, soll von Selmi noch eine neuere Analyse aus dem Jahre 1880 existieren, welche jedoch in der Abhandlung Leonardi's nicht erwähnt wird. Beide Analysen stimmen genau überein.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1911					
Maderno bei Trient	Etschtal	2. XI.	Quelle der Villa »Maria«	13·2	Kalk	49·3	0·61
Bergwerk Rabenstein[1]	Sarntal	14. V.	Quelle im Karlsstollen	10·0	Phyllit	468·4	5·8
Bad Schörgau bei Sarnthein	»	6. VI.	Badequelle	6·7	Porphyrit	262·7	3·3
»	»	6. »	Trinkwasserquelle	5·5	Quarzporphyr	160·6	2·1
Sarnthein	»	5. »	Lunglwasser am Runggenerberg	4·8	Quarzphyllit	29·5	0·37
»	»	5. »	Morgenbrünnl am Runggenerberg	5·9	»	206·3	2·6
»	»	5. »	Griesbrünnl am Kurweg nach Nordheim	7·8	»	383·8	4·76
»	»	6. »	Griesbrünnl am Kurweg nach Nordheim	7·7	»	376·0	4·66
»	»	5. »	Untere Quelle am Kurweg nach Nordheim	7·6	»	139·2	1·73
»	»	6. »	Quelle der Trinkwasserleitung hinter Schloß Reineck	7·3	Quarzporphyr	112·3	1·39
Öttenbach bei Sarnthein	»	15. X.	Trinkwasserquelle beim Köbele	7·5	Phyllit	328·6	4·1

Tschatter bei Sarnthein	»	15. »	Trinkwasserquelle in der Tschatter	4·2	Quarzporphyr	81·0	1·0
Öttenbach	»	15. »	Magenwasser (rechte Bachseite) ..	4·6	Porphyrtuff (stark zersetzt)	428·7	5·3
»	»	15. »	Leberwasser (linke Bachseite)	7·0	Quarzporphyr (an der Grenze gegen Phyllit)	404·1	5·0
»	»	15. »	Lunglwasser (unweit vom Leberwasser auf derselben Bachseite)	7·0	Phyllit	226·9	2·8
Kreuzjöchl	»	15. »	Quelle am Kreuzjöchl[2] (Meraner Seite)	5·2	Grödner Sandstein (auf Porphyr)	653·1	8·1
Sarnthein	»	19. XI.	Quelle beim Stoufen in Steet	9·0	Porphyr	140·4	1·74
»	»	19. »	Quelle auf der Tolcherwiese.....	8·0	—	74·0	0·92
»	»	19. »	Quelle beim Ruep	9·8	Porphyr	56·0	0·69
Jenesien	am Salten	3. XII.	Quelle ober dem Locher am Salten (Wasserleitungsquelle)	7·1	Grödner Sandstein	166·4	2·1
»	» »	3. »	Quelle beim Gschnoferstall am Salten	7·5	»	220·6	2·7
Mölten	» »	3. »	Quelle beim Hofe Pathoi am Salten	7·5	»	128·8	1·60

[1] Bergbau auf silberhaltigen Bleiglanz und Zinkblende (mit Flußspat) im Phyllit; darin der Hauptbruchspalte und den Erzgängen parallele Diabasporphyritgänge (Blaas, Geologischer Führer durch die Tiroler und Vorarlberger Alpen, p. 601, 602).

[2] Die Quelle entspringt unmittelbar unterhalb des Kreuzjöchls auf der Seite gegen Hafling in nahezu 2000 *m* Höhe.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1911					
Schlaneid	bei Mölten	3. XII.	Schwefelquelle beim Kastner[1]	8·5	—	61·0	0·76
Mölten	am Salten	3. »	Kiendlbrunnen beim Bacher.....	6·7	fleischroter Quarzporphyr	632·6	7·8
Vöran	» »	3. »	Quelle beim Stern im Bach.....	8·7	Quarzporphyr	182·5	2·3
»	» »	3. »	Quelle beim Schulhause in Vöran .	9·2	»	346·2	4·3
Burgstall bei Meran	Etschtal	21. X.	Quelle beim Bacherle	13·5	»	328·3	4·1
» » »	»	21. »	Quelle beim Ochsenkofler (Wasserleitungsquelle).....	10·0	»	48·4	0·60
» » »	»	21. »	Quelle hinter der Kirche (Wasserleitungsquelle).....	12·6	»	76·1	0·94
» » »	»	21. »	Quelle beim Fischerle	12·5	»	117·5	1·46
Bergwerk in Terlan	»	4. III.	Grubenwässer:				
			a) Quelle im Querschlag des St. Helena-Stollens I	16·6	Quarzporphyr mit Blei- und Zinkerzgängen	282·0	3·5
» » »	»	4. »	*b)* Wasser von Überhau II im St. Helena-Stollen I	15·0	»	106·7	1·32

Moritzing bei Bozen	Etschtal	22. IV.	Schwefelquelle[2]	12·3	Quarzporphyr	170·4	2·1
St. Christina	Grödental	29. X.	Quelle überm Bach bei St. Christina (Wasserleitungsquelle zu einem einzelnen Brunnen).....	5·6	Augitporphyr	163·2	2·0
» »	»	29. »	Quelle bei Haus Nr. 137 (linke Talseite).....	6·0	»	22·5	0·28
St. Ulrich	»	29. »	Quelle an der Grödnerstraße vor *km* 10	6·0	Quarzporphyr	251·3	3·1
» »	»	29. »	Quelle an der Grödnerstraße beim Hause des Joh. Solder	6·9	»	158·6	2·0
Waidbruck	»	29. »	Quelle an der Grödnerstraße vor *km* 3 (rechte Talseite).....	11·0	sericitischer Phyllit	71·8	0·89
»	»	29. »	Quelle an der Grödnerstraße vor *km* 1 (linke Talseite).....	9·8	Quarzphyllit	149·7	1·86

[1] Die Quelle entspringt auf einer Wiese und stand früher für ein »Schwefelbad« in Verwendung, das heute aufgelassen ist.

[2] Die Quelle soll schon seit alter Zeit als heilkräftig bekannt sein. Im heurigen Jahre wurde dortselbst ein neues Schwefelbad errichtet.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1911					
Eggental bei Bozen	Eggental	14. II.	Halslquellen:[1]				
»	»	»	*a)* Wasser aus dem oberen Stollen	8·6	Quarzporphyr	160·7	2·0
			b) Quelle im Hintergrunde des unteren Stollens	8·5	»	203·7	2·5
Pfatten	Etschtal	29. XI.	Quelle hinter der Kirche	11·8	»	168·8	2·1
»	»	29. »	Quelle bei den Häusern oberhalb des Dorfes (Etsch aufwärts)	11·7	»	253·0	3·1
»	»	29. »	Quelle beim obersten Hofe	11·4	»	181·3	2·2
Bad Egart auf der Töll[2]	»	3. VI.	Schwefelquelle	12·9	Glimmerschiefer	265·3	3·3
»	»	3. »	Eisenquelle	11·6	»	169·5	2·1
»	»	3. »	Trinkwasserquelle	10·2	»	280·5	3·5
Forst bei Meran	»	3. »	Quelle an der Vintschgauer Reichsstraße außerhalb der Brauerei Forst	8·8	»	382·4	4·7

Tscherms bei Lana	»	19. XII.	Quelle beim Haid in Vordertal	10·1	aus Schotter	88·2	1·09
» » »	»	19. »	Quelle beim Haid in Hintertal (bei Schloß Lebenberg)	—	» »	263·6	3·3
» » »	»	19. »	Tauferhof, Badequelle[3] (Eisenquelle)	—	zersetzter Phyllit	127·0	1·58
» » »	»	19. »	Tauferhof, Trinkwasser bei der Tschött	—	Phyllit	266·3	3·3
» » »	»	19. »	Schreiberhof, Wasserleitungsquelle[4] (Wasser entnommen dem Einlaufrohre im Quellschacht) ..	10·8	Granit (Tonalit)	3265·2	40·5
						2982·6	37·0

[1] Damit wird das in der II. Mitteilung (p. 13) enthaltene Ergebnis einer höheren Radioaktivität des Wassers von der Quelle (*a*) richtiggestellt. Damals wurde das Wasser beim Stollenabschluß in die Kanne eingefüllt, wobei sich dieselbe auch mit aktiver Stollenluft anfüllte und dadurch ein rascher Potentialabfall hervorgerufen wurde. Zudem war die Aufstellung des Apparates am Stolleneingange (in Ermanglung eines anderen geeigneteren Platzes) eine besonders ungünstige, weshalb diese neue Messung im Laboratorium vorgenommen und auf den Anfangswert zurückgerechnet wurde. Die Radioaktivität der Stollenluft wurde an Ort und Stelle zu 71·4 Volt pro 1 *l* Luft ermittelt.

[2] Analysen scheinen nicht vorhanden zu sein (siehe auch Zehenter, l. c., p. 50). Die Quellen versiegen im September und kommen im Mai wiederum zum Vorscheine.

[3] Identisch mit dem bei Zehenter, l. c., p. 122, angeführten Bade »Tauferer Hof«, welcher nicht, wie dort angeführt, zur Gemeinde Marling, sondern zu Tscherms gehört.

[4] Ein Teil des Wassers entspringt im Hintergrunde des Quellschachtes direkt aus dem Fels (Granit); ein anderer Teil läuft von der (unzugänglichen) Ursprungsstelle durch ein zirka 10 *m* langes Eisenrohr mit mäßigem Gefälle in den Quellschacht ein, wo es für die Messungen entnommen wurde.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1911					
Tscherms bei Lana	Etschtal	22. XII.	Schreiberhof, Wasserleitungsquelle (Wasser entnommen dem Einlaufrohre im Quellschacht) ..	10·9	Granit (Tonalit)	3047·2	37·8
						2919·2	36·2
» » »	»	22. »	»	10·9	»	3209·5	39·8
» » »	»	22. »	Wasserleitungsquelle (Wasser, welches im Hintergrunde des Quellschachtes entspringt).....	11·9	»	3094·0	38·4
						2919·0	36·2
» » »	»	22. »	»	11·9	»	3015·3	37·4
Nesselbrunn bei Oberbozen	Sarntal	18. IV.	Nesselbrunnen	4·5	Quarzporphyr	23·9	0·30
Bozen	Eisacktal	12. X.	Kühles Brünnl.....	10·7	»	1792·7	22·2
» »	»	14. XI.[1]	» »	10·6	»	1473·9	18·3
»	»	21. XII.	» »	10·6	»	1634·0	20·3

[1] An dem der Messung vorangehenden Tage fiel starker Regen.

Herr Assistent R. Grengg hatte die Güte, die petrographische Untersuchung des Gesteins, aus dem die II. starke Eisenquelle entspringt, vorzunehmen und teilt darüber nachfolgendes mit:

»Die mir zwecks einer näheren petrographischen Untersuchung übergebenen Proben eines sehr festen, feinkörnigen, grauschwarzen Gesteines können als Graphitquarzit bezeichnet werden. Das Material entstammt einer und derselben Lokalität im Villnößtale. Wegen der dort herrschenden geologischen Verhältnisse wird auf die Angaben Prof. Rosiwal's in der Arbeit von M. Bamberger, Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols (Monatshefte für Chemie, *29*, 329 ff. [1908]), verwiesen.

Da die vorgelegten Proben sowohl im Handstück als im Dünnschliff keine wesentlichen Unterschiede zeigten, genügt eine zusammenfassende Charakteristik des Gesteines.

Bei makroskopischer Betrachtung ist von Schieferung wenig zu bemerken, die Struktur ist beinahe richtungslos körnig und auch bei Zuhilfenahme der Lupe fällt es schwer, das Gesteinsgewebe in die einzelnen Mineralkomponenten aufzulösen. Auf frischen Bruchflächen zeigt sich matter Fettglanz; Quarzadern sowie zahlreiche Klüfte durchsetzen das Gestein, die letzteren bedingen den ziemlich leichten Zerfall in polyedrische und plattige Stücke beim Anschlagen. In einer größeren derben Quarzpartie, die sich unter dem Untersuchungsmaterial befand, war Pyrit, zum Teil in Limonit umgewandelt, eingesprengt. Auch auf den Klüften zeigen sich dünne Überzüge von Pyrit oft mit schönen Anlauffarben, gewöhnlich aber auch noch weiter zu Eisenoxydhydrat zersetzt. Auch dünne Häutchen von gemeinem Opal, sowie lockere, zum Teil aus Kieselsäure bestehende Anflüge sind häufig.

Im Dünnschliff zeigten sich als Mineralbestand vorwiegend Quarz, daneben opake, feinkörnige bis krümmelige Massen, ferner farbloser Glimmer und ab und zu eingestreut ein stark gerundetes Zirkonkryställchen. Die Struktur ist undeutlich schieferig-flaserig.

Der Quarz zeigt häufig undulöses Auslöschen, die einzelnen Körnchen (Korngröße im Durchschnitte 0·15 *mm*)

schließen dicht aneinander und greifen auch mit zackiger Kontur ineinander.

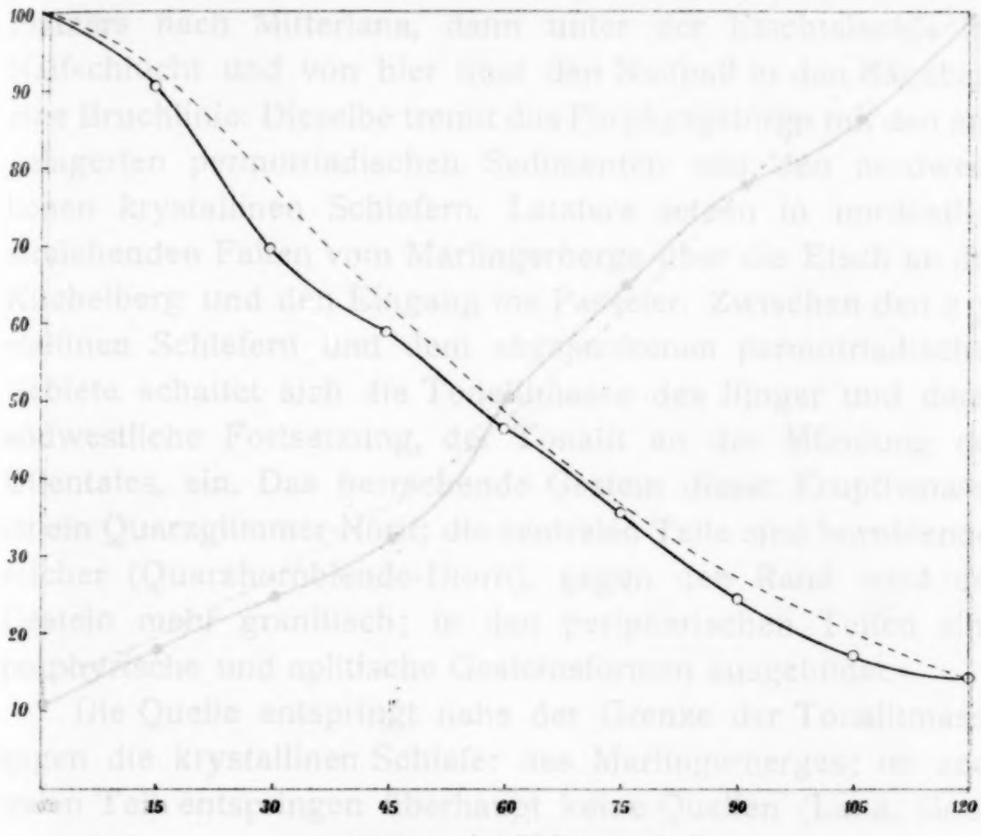
Als Einschlüsse lassen sich im Quarz bei starker Vergrößerung staubartige, stellenweise gehäufte Körnchen von hoher Lichtbrechung und gelbbrauner Farbe wahrnehmen, desgleichen feine, gleichfalls stark lichtbrechende Stäbchen. Diese Einschlüsse dürften mit Rutil und Titantit identisch sein.

Die opaken Gemengteile, die besonders um die Quarzkörner angereichert sind, bestehen zumindest aus drei verschiedenen Mineralien, was sich im auffallenden Lichte (bei Ausschaltung der Untenbeleuchtung) gut erkennen läßt. Die graphitische Substanz, welche an Menge überwiegt, zeigt tiefschwarze Farbe und geringen Glanz, das in geringer Quantität vorhandene Erz, welches mit Pyrit identifiziert werden konnte, zeigt Bronzeschimmer sowie öfters quadratische Durchschnitte. Eine dritte, nicht ganz undurchsichtige Substanz ist in einzelnen Flecken, die im auffallenden Licht eine schmutziggraue bis bräunliche Farbe zeigen, über den Schliff verstreut. Bei sehr starker Vergrößerung lassen sich diese Flecke, im durchfallenden Lichte betrachtet, randlich in eine Anhäufung von kleinen, eirunden, stark lichtbrechenden und doppelbrechenden Körnchen und staubartigen, bräunlichen, gleichfalls stark brechenden Partikeln auflösen. Diese Aggregate dürften mit Leukoxen ident sein und stellen darnach Pseudomorphosen von gewöhnlich vorwiegendem Titanit nach Titaneisen vor.

Der Gehalt des Gesteines an Titansäure wurde auch chemisch nachgewiesen durch Aufschließen desselben mit Kaliumhydrosulfat und Behandeln der gelösten Schmelze mit Wasserstoffsuperoxyd. Auch die graphitische Substanz wurde auf chemischem Wege durch Behandeln des Gesteinspulvers mit einem Gemische von rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat nachgeprüft, wobei die für den Graphit charakteristischen Zersetzungsprodukte erkannt werden konnten. Der Pyrit ging bei Behandeln des Pulvers mit Salpetersäure in Lösung; auf den gewöhnlichen Stahlmagneten wirkende Erze wurden nicht gefunden.

Der im Gestein vorhandene Muskovit ist stellenweise zu gestreckten, kurzen Flasern angeordnet, hauptsächlich finden sich im Schliffe nur die kurzen, leistenförmigen Schnitte senkrecht zur Spaltfläche.«

An manchen Stücken des Gesteines (Graphit-Quarzit) finden sich braungelbe Krusten, wohl aus dem Wasser stammend, welche in letzterem spurenweise, in Salzsäure teilweise



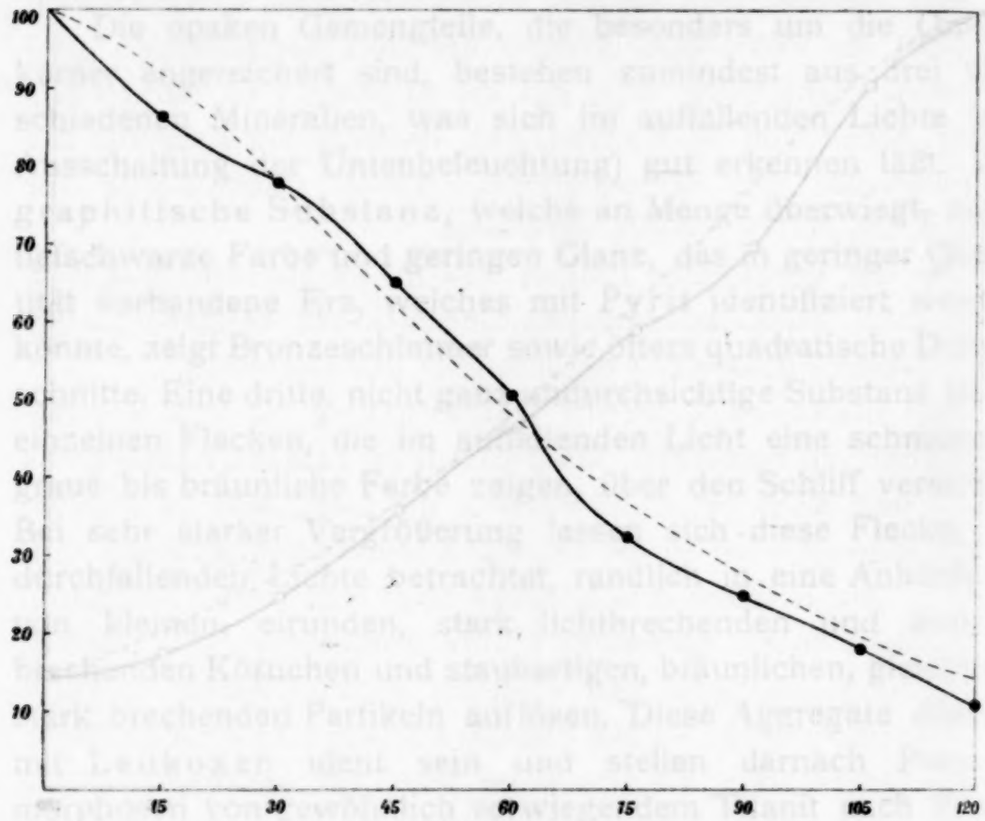
----- Radium nach Curie.
——— Eisenquelle von Bad Ratzes.

Fig. 1.

löslich sind. Die wässerige Lösung enthält Ferrisulfat. Außerdem finden sich in dem Absatz in größerer Menge Eisen, Aluminium und Kieselsäure, in geringerer Menge Kupfer, Calcium, Schwefelsäure und Phosphorsäure, in Spuren Zinn, Schwefel und Mangan.

Die Eisenquelle von Bad Ratzes wurde im heurigen Jahre nochmals untersucht, nachdem die verschüttete Quelle freigelegt wurde und das Wasser direkt an der Ursprungsstelle entnommen werden konnte; dementsprechend ist auch die

Radioaktivität eine etwas größere als auf Grund der Messung des Vorjahres berechnet wurde[1] (vgl. III. Mitteilung, p. 806 und 812). Das Quellwasser fließt in Holzröhren mit starkem Gefälle zum Bade hinunter und verliert dadurch seinen Gehalt an Radioaktivität fast vollständig, indem eine Messung mit Wasser des Brunnens hinter dem Badehause nur 0·07 Mache-Einheiten ergab. Diesmal wurde auch die Abklingung



----- Radium nach Curie.
——— Quelle beim Schreiberhof in Tscherms.

Fig. 2.

der induzierten Aktivität gemessen und darnach die Abklingungskurve (Fig. 1) gezeichnet.

Die stark radioaktive Trinkwasserquelle vom Schreiberhof in Tscherms bei Lana entspringt aus dem Tonalitstocke, der am Eingange des Ultentales auf beiden Talseiten hervortritt und von der Gaulschlucht durchbrochen wird. Die Ergiebigkeit der Quelle beträgt zirka 14 *l* in der

[1] Monatshefte für Chemie, *32*, 806 (1911).

Minute; die eine Hälfte ($6^1/_2$ Minutenliter) fließt von der Ursprungsstelle durch eine Röhre in den Quellschacht ein, die andere Hälfte entspringt aus der Rückwand des in Fels gehauenen Schachtes. Die Radioaktivität beider Quellwässer ist ungefähr eine gleiche. Die geologischen Verhältnisse des Gebietes schildert Blaas[1] folgendermaßen:

»Südlich von Meran streicht vom Gampenjoche über Platzers nach Mitterlana, dann unter der Etschtalsohle zur Naifschlucht und von hier über den Naifpaß in den Sägebach eine Bruchlinie. Dieselbe trennt das Porphyrgebirge mit den aufgelagerten permotriadischen Sedimenten von den nordwestlichen krystallinen Schiefern. Letztere setzen in nordöstlich streichenden Falten vom Marlingerberge über die Etsch an den Küchelberg und den Eingang ins Passeier. Zwischen den krystallinen Schiefern und dem abgesunkenen permotriadischen Gebiete schaltet sich die Tonalitmasse des Ifinger und deren südwestliche Fortsetzung, der Tonalit an der Mündung des Ultentales, ein. Das herrschende Gestein dieser Eruptivmasse ist ein Quarzglimmer-Norit; die zentralen Teile sind hornblendereicher (Quarzhornblende-Diorit), gegen den Rand wird das Gestein mehr granitisch; in den peripherischen Teilen sind porphyrische und aplitische Gesteinsformen ausgebildet.«

Die Quelle entspringt nahe der Grenze der Tonalitmasse gegen die krystallinen Schiefer des Marlingerberges; im zentralen Teil entspringen überhaupt keine Quellen (Lana, Gaulschlucht).

Die Abklingung der induzierten Aktivität des Wassers zeigt Fig. 2.

Den kommunalen Verwaltungen sowie den Besitzern und Direktoren der verschiedenen Bäder und Kuranstalten danken wir verbindlichst für das freundliche Entgegenkommen, das sie uns bei Ausführung dieser Arbeiten angedeihen ließen.

Zu besonderem Danke sind wir Herrn Oberleutnant J. Burian, sowie Herrn Assistenten R. Grengg verpflichtet.

[1] J. Blaas, l. c., p. 518.

Katalytische Studien. III

von

E. Abel.

Katalytische Reaktionsablenkung

von

E. Abel und G. Baum.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dezember 1912.)

Inhalt: Vorbemerkung. *A.* Einleitung und historische Übersicht. *B.* Untersuchungsmethoden; I, II. *C.* Stöchiometrie der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion bei Gegenwart von Molybdänsäure. *D.* Gegenseitige Unabhängigkeit der zu Tetrathionat und zu Sulfat führenden Reaktion zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$. *E.* Kinetik der abgelenkten Reaktion; I. Ordnung in bezug auf H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$; II. Abhängigkeit von der MoO_3-Konzentration; III. Rolle der $H^{\cdot}$-Ionen. *F.* Mechanismus der Reaktionsablenkung. *G.* Zusammenfassung der Ergebnisse.

Vorbemerkung.

Als Grundlage für katalytische Studien schien mir die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat, über deren Bruttoverlauf und Kinetik ich vor einiger Zeit berichtet habe,[1] in mehrfacher Beziehung besonders geeignet, da sie verschiedentliche Fälle katalytischer Wirksamkeit zu realisieren erlaubt, die in solcher Durchsichtigkeit und theoretischer Beherrschbarkeit nicht eben häufig sind. Zunächst war es, wie ich bereits in meiner ersten Mitteilung einleitend erwähnte und im Laufe derselben ausführlich darlegte, die

[1] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Kl.; *116*, Abt. IIb, Juli 1907.

Voraussicht, ein Beispiel einer streng vorausberechenbaren katalytischen Beschleunigung verwirklichen zu können, die zu einer näheren Untersuchung dieser Reaktion anregte; auf der anderen Seite stand zu erwarten, daß sich in der Kupferkatalyse der genannten Reaktion ein eigentümlicher Fall eines hitzeunbeständigen, irreversibel koagulierbaren anorganischen Katalysators werde aufdecken und so ein anorganisches Modell zum analogen Verhalten organischer, beziehungsweise organisierter Enzyme und Fermente werde schaffen lassen; über diese Untersuchung, deren Ergebnisse in der Tat den Erwartungen entsprachen, werde ich in einer nächsten Mitteilung berichten. Inzwischen konnte ich zeigen,[1] daß sich die Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion als Oxydationsvorgang — nicht am wenigsten infolge ihrer strengen Reproduzierbarkeit, leichten Verfolgbarkeit und ihres in bequemem Zeitmaße vor sich gehenden Verlaufes — auch nach einer von vornherein nicht vermuteten Richtung unter Umständen besonders geeignet erweist, nämlich zur gelegentlichen Auffindung der katalytischen Wirksamkeit von Ionen, die — nach der wohl ungezwungensten Deutung — auf dem Zwischenwege abwechselnder Oxydation und Reduktion zu katalysieren vermögen. Auch läßt sich an der Hand der genannten Reaktion die additive Hintereinanderschaltung mehrerer Katalysatoren gut belegen. Schließlich glückte es, einen Katalysator ausfindig zu machen, der auf die Oxydation von Thiosulfat durch Wasserstoffsuperoxyd ablenkend wirkt, so daß letztere nun auch für diesen in der anorganischen Chemie seltenen Fall ein theoretisch durchsichtiges Beispiel und gleichzeitig auch in dieser Beziehung ein Modell für scheinbare Besonderheiten der Fermentwirksamkeit zu geben vermag; die Untersuchung dieser Ablenkung bildet den Gegenstand dieser und der nachfolgenden Mitteilung.

E. A.

[1] Katalytische Studien. II. Bariumionenkatalyse. Vorläufige Mitteilung. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Kl.; *121*, Abt. IIb, Oktober 1912.

A. Einleitung und historische Übersicht.

Eine Statistik der Untersuchungen über Katalyse im homogenen System führt zu dem Ergebnisse, daß die Mehrzahl der Fälle, in denen wir bisher einen tieferen Einblick in die Zeitgesetze katalytischer Reaktionen erhalten konnten, die Existenz von Zwischenverbindungen teils sicherstellen, teils in hohem Grade wahrscheinlich machen. So verfrüht, ja vielleicht so verfehlt es nun zwar wäre, auf Grund dieser Tatsache die Gesamtheit der katalytischen Erscheinungen von vornherein auf Zwischenreaktionskatalyse zurückzuführen, so wird auf der anderen Seite eine durch einen Katalysator bewirkte Abänderung des Reaktionsverlaufes durchaus in den Bereich der Erwartung fallen; denn Zwischenreaktionskatalysen werden im allgemeinen schon aus formal-mathematischen Gründen nach dem Superpositionsgesetze zu einem gegenüber der unkatalysierten Reaktion veränderten Zeitgesetze führen, wodurch eine andersartige Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den einzelnen Reaktionskomponenten, also eine Änderung der Reaktionsordnung bedingt ist. Seitdem der erste derartige Fall bekanntlich durch Brode[1] aufgezeigt worden war, häuften sich denn auch in der Folge die Beobachtungen, nach denen ein Katalysator die Ordnung der Reaktion wesentlich beeinflußte. Aber noch in einer prinzipiell andersartigen Richtung, auf die gelegentlich schon Berzelius[2] hingewiesen hatte, werden Katalysatoren Reaktionsabänderungen herbeiführen können, indem sie — insbesondere bei ihrer Wirksamkeit auf dem Wege über Zwischenreaktionen — die Voraussicht und die Möglichkeit eröffnen, katalytisch nicht nur die Reaktionsbahn, also den Reaktionsmechanismus, sondern auch das Reaktionsziel, also das Reaktionsprodukt, zu modifizieren; ist der erstere Einfluß ein mehr interner, nur durch

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, *37* (1901), 257.

[2] Vgl. W. Ostwald (Verhandl. der Gesellsch. deutscher Naturforscher und Ärzte, Hamburg, 1901), der in seinem bekannten Vortrage »Über Katalyse« die Möglichkeit einer katalytischen Beeinflussung von Reaktionsprodukten bereits deutlich betonte, ohne aber damals durchsichtige Beispiele hierfür erbringen zu können.

kinetische Zeitversuche ermittelbarer, so ist der letztere schon durch chemische Bruttoanalyse feststellbar. Freilich ist für diese Möglichkeit notwendige Voraussetzung,[1] daß die Ausgangsstoffe so beschaffen sind, daß aus ihnen überhaupt verschiedene Reaktionsprodukte entstehen können, daß also zwischen den Ausgangsstoffen und den theoretisch (energetisch) stabilen Endprodukten praktisch stabile Zwischenverbindungen existent sind oder, atomistisch gesprochen, daß eine gewisse »Trägheit der Atomverbindungen«[2] besteht. Da diese Voraussetzung in weitestgehendem Maße insbesondere in der organischen Chemie erfüllt ist, so werden Fälle katalytischer Reaktionsablenkungen in erster Linie auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen möglich und häufig sein, und in der Tat sind speziell aus der organischen Chemie derartige Beobachtungen vielfach bekannt geworden.

Reiset und Millon[3] waren wohl die ersten, welche den verschiedenartigen Verlauf von Zersetzungen organischer (und auch anorganischer) Stoffe in Gegenwart verschiedenartiger »Kontaktsubstanzen« wahrnahmen, und mit dem Ausbau der organischen Chemie mehrten sich späterhin die Fälle ähnlicher katalytischer Beeinflussungen. So fanden, um nur die markantesten Beispiele herauszugreifen, Knoevenagel und Heckel,[4] daß von den beiden möglichen Spaltungen des Benzhydrols nach den Gleichungen

$$\text{I.} \quad (C_6H_5)_2CH.OH \rightarrow H_2 + (C_6H_5)_2CO$$

$$\text{II.} \quad 2\,(C_6H_5)_2CH.OH \rightarrow H_2O + [(C_6H_5)_2CH]_2O$$

die Zersetzung bei Anwesenheit von Palladiummohr (insbesondere gegen 290°) so ausschließlich nach I vor sich geht, daß die Benzophenonbildung unter geeigneten Bedingungen als monomolekular verlaufend nachgewiesen werden konnte; unter dem Einflusse von Kupferpulver hingegen findet bei niedriger Temperatur (210 bis 220°) vorwiegend Bildung von Benz-

---

[1] Vgl. E. Abel, Vortrag a. d. XIX. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft, Zeitschr. f. Elektrochem., *18* (1912), 705.

[2] Van't Hoff, Ansichten über die organische Chemie, Braunschweig, 1881.

[3] Compt. rend., *16* (1843), 1190.

[4] Ber. der Deutschen chem. Ges., *36* (1903), 2816, 2823.

hydroläther nach II statt, während bei höherer Temperatur (290°) die Zersetzung gleichzeitig nach I und II — unter Bildung von Nebenprodukten — erfolgt; es kommt also, je nach der Natur des Katalysators, demselben gleichsam eine auswählende Funktion zu, wobei Cu hauptsächlich in jener Richtung wirkt, in der die Reaktion auch unkatalysiert (beim Siedepunkt des Benzhydrols[1]) vor sich geht. Ähnlich fand Knoevenagel im Verein mit Tomaszewski,[2] daß Palladiummohr den Zerfall von Benzoin bei hoher Temperatur, abgesehen von der sowohl mit Pd als mit Pt eintretenden Benzophenonspaltung nach der Bruttogleichung

$$C_6H_5.CH.(OH).CO.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CO.C_6H_5 + CO + H_2,$$

in ganz besonderem Maße in der Richtung der Benzolspaltung leitet nach der Bruttoreaktion

$$C_6H_5CH(OH)COC_6H_5 \rightarrow 2\,C_6H_6 + 2\,CO,$$

während Pt die Benzilspaltung

$$C_6H_5CH(OH)COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + H_2$$

begünstigt, eine Reaktionsverschiedenheit, die sich insbesondere in der Zusammensetzung der entwickelten Gase durch das Vorwalten (bei Pd), beziehungsweise durch das Zurücktreten (bei Pt) von CO neben H_2 kundgibt. Auch auf den Zerfall des symmetrischen β-Diphenylbernsteinsäurenitrils bei hohen Temperaturen wirkt Palladiummohr ablenkend ein; neben den Zerfallsprodukten α-Phenylzimtsäurenitril und Blausäure entsteht bei Gegenwart von Pd auch Dicyanstilben und Benzylcyanid.[3]

Ein weiteres Beispiel für die katalytische Beeinflussung der Reaktionsprodukte ist die Rolle, die Katalysatoren unter Umständen bei Bildung bestimmter Stellungsisomerer spielen; so begünstigt Quecksilber bei Sulfierung von Anthrachinon ganz wesentlich die Bildung der α-Säure, während unter sonst

---

[1] Linnemann, Lieb. Ann., *133* (1865), 1; vgl. auch Nef, Lieb. Ann., *298* (1897), 202.

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *36* (1903), 2829.

[3] E. Knoevenagel und B. Bergdolt, Ber. der Deutschen chem. Ges., *36* (1903), 2861; vgl. auch Ber. der Deutschen chem. Ges., *36* (1903), 2857, und Knoevenagel und Fuchs, Ber. der Deutschen chem. Ges., *36* (1903), 2848.

gleichen Verhältnissen, aber mit Ausschluß von Hg, fast ausschließlich die β-Sulfosäure entsteht; Nitrierung und wohl auch andere Substitutionsprodukte des Anthrachinons werden in ähnlicher Weise beeinflußt.[1]

Mannigfaltige Fälle, in denen Katalysatoren auf die Gestaltung organischer Reaktionen maßgebend einwirken, haben insbesondere W. Ipatiew[2] und seine Mitarbeiter in ihren umfangreichen Experimentaluntersuchungen über pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen und über katalytische Reduktionen bei hohen Temperaturen und Drucken aufgezeigt; auch von Sabatier, Senderens, Mailhe, Bouveault u. a. stammen mehrfache Hinweise[3] auf ähnliche Erscheinungen, doch haben alle diese Arbeiten weit mehr die präparative als die physikalisch-chemische und kinetische Seite der Frage im Auge und befassen sich demgemäß nicht so sehr mit den Gesetzen der isothermen Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen Reaktionsprodukte als vielmehr mit deren Identifizierung und praktischer Ausbeute. Einige von G. Woker[4] mitgeteilte Beobachtungen scheinen gleichfalls hierher zu gehören.[5]

Eine der durchsichtigsten und jedenfalls eine der ersten Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie, die — vom physikalisch-chemischen Standpunkte — der Theorie der

---

[1] K. Holdermann, Ber. der Deutschen chem. Ges., *39* (1906), 1250; daselbst auch weitere Literaturangaben.

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *34* (1901), 596, 3579; *35* (1902), 1047, 1057; *36* (1903), 1990, 2003, 2014, 2016; *37* (1904), 2961, 2986; *40* (1907), 1270, 1281, 1827; *41* (1908), 993, 996, 999, 1001; *42* (1909), 2089, 2092, 2097; *43* (1910), 3383, 3387, 3546; *44* (1911), 2987, 3459, 3461.

[3] Compt. rend., *146* (1908), 125, 1211; *147* (1908), 106; *148* (1909), 227, 927; Ann. Chim. Phys. [8], *4* (1905), 433; Bull. Soc. Chim. Paris, [3], *33* (1905), 1; [4], *3* (1908), 117; vgl. auch Chem. Zeitg., *29* (1905), 462; *32* (1908), 229; Zeitschr. f. angew. Chemie, *23* (1910), 145.

[4] »Die Katalyse«, p. 205 f. Stuttgart, F. Enke, 1910.

[5] Eine erschöpfende Literaturübersicht ist nicht beabsichtigt und wird auch durch den Umstand erschwert, daß viele der diesbezüglichen Beobachtungen sich in Publikationen organisch-präparativen Inhalts eingestreut finden; auch ist gegebenenfalls oft schwer zu entscheiden, ob in der Tat eine katalytische Ablenkung der Reaktionsbahn vorliegt.

Erscheinung gilt, ist die von A. Slator,[1] welcher sehr richtig bemerkt, daß, da Ausbeute und Produkte einer Reaktion mit der Geschwindigkeit derselben in engem Zusammenhange stehen, eine Untersuchung nebeneinander verlaufender Reaktionen hauptsächlich eine kinetische Untersuchung ist; es sei klar, daß Katalysatoren, die nur bestimmte Reaktionen beschleunigen können, großen Einfluß auf die relative Menge der Reaktionsprodukte, d. h. die Ausbeute ausüben können. Von diesem Gesichtspunkte aus untersuchte er die chemische Dynamik der Einwirkung von Chlor auf Benzol[2] unter dem Einflusse verschiedener Katalysatoren (Zinntetrajodid, Eisenchlorid, Jodchlorid) und des Lichtes und fand, daß im Hinblick auf die beiden in Betracht kommenden Chlorreaktionen (Chlorsubstitution, C_6H_5Cl, und Chloraddition, $C_6H_6Cl_6$) die beiden erstgenannten Katalysatoren nur zur Substitution, Licht bloß zur Addition, Jodchlorid aber sowohl zum Substitutions- als zum Additionsprodukt, und zwar in einem unter verschiedenen Bedingungen fast konstanten Verhältnis führen; ein näherer Einblick in die hier offenbar auftretenden Zwischenkörper und Zwischenreaktionen ließ sich allerdings nicht gewinnen.

Streng genommen nicht eigentlich in die Gruppe der katalytischen Reaktionsablenkungen gehörig, letzteren aber nicht unähnlich ist die von G. Bredig und P. F. Ripley[3] beobachtete Ablenkung des durch $H^{\cdot}$-Ionen, z. B. durch HCl, katalysierten Zerfalles des Diazoessigesters unter Stickstoff- und Glykolsäureesterbildung in die Richtung des Zerfalles unter Stickstoff- und Chloressigesterbildung, welche Ablenkung indessen unter stöchiometrischem Verbrauch des Katalysators erfolgt. Auch die von Fenton und Jones[4] beobachtete Spaltungsveränderung, die das Hydrazon der Oxalessigsäure je nach der Konzentration der anwesenden $H^{\cdot}$-Ionen erleidet, kann

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, *45* (1903), 513; Journ. Chem. Soc., *83* (1903), 729.

[2] Vgl. auch Hollemann, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *18*, 267; *19*, 79, 188, 364; *20*, 206, 352.

[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., *40* (1907), 4015.

[4] Journ. Chem. Soc, *79* (1901), 91; Proc. Chem. Soc., *1901*, 24; Proc. Camb. Phil. Soc. [2], *11* (1902), 108.

höchstens nur im erweiterten Sinne den hier in Rede stehenden Erscheinungen zugerechnet werden. Wohl aber muß die aus dem Bredig'schen Laboratorium stammende schöne Untersuchung von K. Fajans[1] über stereochemische Spezifität der Katalysatoren hierher gezählt werden, da die von diesem Forscher realisierte optische Aktivierung durch Katalyse von unserem Gesichtspunkte aus offenbar gleichbedeutend ist mit einer Ablenkung des »normalen« (in optisch inaktiven Lösungsmitteln vor sich gehenden) Reaktionsverlaufes.[2] [3]

In dieses Kapitel willkürlicher Reaktionsbeeinflussung durch passende Katalysatorenwahl gehört schließlich, insbesondere innerhalb der Chemie der Kohlehydrate und Eiweißstoffe, das ganze große Gebiet der Reaktionen, die an die Gegenwart eigentümlicher Fermente und Enzyme geknüpft sind, deren Spezifität eine so weitgehende ist, daß fast jedem einzelnen dieser Katalysatoren eine ganz bestimmte Bruttoreaktion zugeordnet ist. Ihrer etwa durch »organisierte« Struktur bedingten Besonderheiten wurden sie durch die bekannten Arbeiten Bredig's und seiner Schule großenteils entkleidet, dennoch aber erscheint es willkommen, ähnliche katalytische Wirkungsweisen auch in Fällen aufdecken zu können, in denen sich Kinetik und Mechanismus der Teilreaktionen möglichst detailliert feststellen lassen; denn bei Fermentreaktionen sind wir, vorzugsweise infolge unserer Unkenntnis der chemischen (und wohl auch der physikalischen) Natur des Katalysators, wohl noch in keinem einzigen Falle über die Art der Zwischenreaktionen und über den Mechanismus der Katalyse mit hinreichender Sicherheit orientiert.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, *73* (1910), 25.

[2] Ob die vielfachen Abänderungen des Reaktionsverlaufes bei Variierung des Mediums, z. B. bei Übergang von alkalischer zu saurer Lösung, als katalytische Ablenkungen anzusehen sind, wird unter Umständen nur Geschmackssache sein, ein prinzipieller Einwand durfte häufig kaum dagegen erhoben werden können.

[3] Während der Korrektur dieser Arbeit erschien, gleichfalls aus dem Bredig'schen Laboratorium, eine weitere Untersuchung über optische Aktivierung durch Katalyse (H. J. M. Creighton, Zeitschr. f. physik. Chemie, *81* [1913], 543), in der die katalytische Natur der Aktivierung besonders deutlich hervortritt.

Der Versuch einer derartigen »Abbildung« enzymatischer Prozesse in der gekennzeichneten Richtung wird sich insbesondere in der Chemie des Kohlenstoffes fernliegenden Gebieten, also innerhalb der anorganischen Chemie, empfehlen, einmal aus Zweckmäßigkeitsgründen, weil hier gegebenenfalls die Zahl der möglichen Zwischenreaktionen im allgemeinen denn doch beschränkter und diese selbst zugänglicher sind, dann aber auch, weil ein anorganisches Modell einer Fermentwirkung im Hinblick auf ältere Anschauungen die doch nur sekundäre Bedeutung der organischen Beschaffenheit der Fermente in ein besonders helles Licht setzt.

Die Zahl der bisher bekannt gewordenen Fälle katalytischer Ablenkungen in der anorganischen Chemie ist unseres Wissens eine recht geringe.[1] So fand Tanatar,[2] daß das bei der Zersetzung von Hydroxylamin in wässerig-alkalischer Lösung

$$3\,NH_3O \rightarrow NH_3 + N_2 + 3\,H_2O$$

nur als Nebenprodukt[3] auftretende Stickoxydul bei Gegenwart von Platinschwarz zum Hauptprodukt wird, indem dann die Reaktion

$$4\,NH_3O \rightarrow 2\,NH_3 + N_2O + 3\,H_2O$$

in den Vordergrund tritt und den Stickstoffzerfall weitgehend zurückdrängt; da keine kinetischen Versuche angestellt wurden, ließ sich ein klares Bild über den Reaktionsmechanismus nicht gewinnen.[4] Auch das Chlorid des Hydroxylamins, das Monochloramin NH_2Cl, ist in alkalischer Lösung, einerseits unter Stickstoff-, andrerseits unter Hydrazinbildung, verschiedentlicher Zersetzungen fähig, deren gegenseitiges Ausmaß sich durch mannigfache Katalysatoren weitgehend variieren läßt

[1] Vgl. auch Anmerkung 5, p. M 430 [S 1388].

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie, *40* (1902), 475.

[3] Berthelot, Ann. Chim. Phys., [5], *10* (1877), 433; [6], *21* (1890), 384.

[4] Die von demselben Autor untersuchten, verschiedenen Reaktionsrichtungen, in denen sich Hydrazin zersetzen kann (Zeitschr. f. physik. Chemie, *41* [1902], 37), sind nicht eigentlich an die Verschiedenheit des Katalysators, sondern an die Verschiedenheit des Reaktionsmediums geknüpft (vergl. Anm. 2, p. M 432 [S 1390]).

(Raschig[1]). An der Zersetzung von Ammoniumnitrat hatten schon Reiset und Millon[2] die reaktionsbeeinflussende Wirksamkeit verschiedener Kontaktsubstanzen (Platin, Bimsstein usw.) konstatieren können.

Daß diese Fälle, die gleichfalls weit mehr nach der qualitativ-präparativen als nach der quantitativ-theoretischen Seite untersucht sind, merkwürdigerweise nur Stickstoffverbindungen betreffen, hat G. Woker[3] zu der Bemerkung veranlaßt, daß insbesondere diese häufig die Tendenz zu haben scheinen, nach zwei verschiedenen Reaktionsgleichungen zu zerfallen, doch wird man hierin wohl kaum mehr als einen Zufall erblicken dürfen. Jedenfalls liegt der Grund für die relative Seltenheit selektiver Katalysatoren auf anorganischem Gebiete nicht einseitig in der Beschaffenheit des — um einen in der Fermentchemie geläufigen Ausdruck zu gebrauchen — anorganischen »Substrats«, sondern bei der Mannigfaltigkeit der möglichen Kombinationen und dem Mangel an theoretischen Richtlinien gewiß ebensosehr in der nicht eben großen Wahrscheinlichkeit der Auffindung gerade für den betreffenden Fall geeigneter »spezifischer anorganischer Fermente«; erst mit der Möglichkeit der Vorhersage der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten aus der Natur der Reaktionskomponenten würde dies anders werden.

Die nachfolgende Untersuchung gibt ein Beispiel katalytischer Reaktionsablenkung für ein der Schwefelgruppe angehöriges System. Hier liegt im Hinblick auf die Vielgestaltigkeit der Thiosäuren die Möglichkeit eines solchen Verhaltens bei ihrer Oxydation von vornherein vor. Als daher der eine von uns[4] gelegentlich der Oxydation von H_2O_2 durch $Na_2S_2O_3$ bei Gegenwart von Molybdänsäure (und Jodionen) einen vom normalen auffallend abweichenden Reaktionsverlauf wahrnahm, schien ein näheres Studium dieser durch spurenweisen Zusatz hervorgerufenen Reaktionsveränderung, bei welcher Ursache

[1] Verhandl. d. Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte, *1907*, II, 1, p. 120.

[2] L. c.

[3] L. c., p. 193.

[4] E. Abel, l. c.; vgl. auch Vortrag auf der XIX. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft, l. c.

und Wirkung in eigenartigem Mißverhältnisse stand, wünschenswert und wurde schon damals in Aussicht gestellt. Die Untersuchung, die aus mehrfachen Gründen nur verzögert in Angriff genommen und durchgeführt werden konnte, gestaltete sich nicht ganz einfach, zumal sich zunächst ein unerwarteter Einfluß des Lösungswassers, der erst später von ganz anderer Seite her seine Deutung fand, über die Erscheinungen superponierte. Auch spielte weiterhin bei einem großen Teil unserer anfänglichen Versuche ein unauffindbarer Katalysator[1] mit, den der eine von uns (E. A.) erst durch lokalen Wechsel der Arbeitsstätte eliminieren konnte. Schließlich gelang es jedoch nach Überwindung aller dieser Schwierigkeiten, den gesamten Reaktionsverlauf auch in seinen numerischen Details sicherzustellen.

B. Untersuchungsmethoden.

I.

Die Untersuchung mußte sich naturgemäß nach doppelter Richtung erstrecken, zur Kennzeichnung einerseits des stöchiometrischen, andrerseits des kinetischen Verlaufes der neuartigen Reaktion. Auf beiden Wegen waren zunächst bei Nebeneinanderbestehen von Wasserstoffsuperoxyd, Natriumthiosulfat und seinen Oxydationsprodukten möglichst exakte und, insbesondere für den kinetischen Teil, möglichst rasch durchzuführende Bestimmungen von $Na_2S_2O_3$ und H_2O_2 erforderlich. Die Bestimmung von $Na_2S_2O_3$ erfolgte wie gewöhnlich durch Titration mittels (im allgemeinen 0·01 normaler) Jodlösung. Bezüglich H_2O_2 konnten wir uns auf die von dem einen von uns gemachten Erfahrungen stützen. Abel[2] zeigte, daß die von Foerster und Gyr[3] angegebene, dem Lunge'schen[4] chlorometrischen Verfahren nachgebildete Methode zur Bestimmung von H_2O_2 (Versetzen der Lösung mit titriertem überschüssigem Jod und Alkali und Zurücktitrieren des nach der Sauerstoffentbindung $[H_2O_2 + JO' \rightarrow H_2O + J' + O_2]$ verbleibenden Restes

[1] Vgl. die nachfolgende Abhandlung, Katalytische Studien, IV.

[2] L. c.

[3] Zeitschr. f. Elektrochemie, *9* (1903), 1.

[4] Zeitschr. f. angew. Chemie, *1890*, 6.

an Hypojodit nach Ansäuerung mit Thiosulfat) bei Gegenwart von Tetrathionat nicht frei von Fehlerquellen ist, indem einerseits H_2O_2 in alkalischer Lösung Tetrathionat mit erheblicher Geschwindigkeit oxydiert, bei gleichzeitiger Hydrolyse des letzteren zu Thiosulfat und Trithionat, eventuell auch zu Sulfit und Sulfat (C. J. Thatcher,[1] A. Nabl[2]), andrerseits Hypojodit in alkalischer Lösung auf Tetrathionat und seine Hydrolysenprodukte oxydierend wirkt (vgl. insbesondere auch p. 438 ff.). Wiewohl nun Abel in seiner ersten, die Bruttoreaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat betreffenden Arbeit nachweisen konnte, daß sich alle diese Fehler unter gewissen Bedingungen auf ein Minimum reduzieren lassen, schien uns für unseren Fall eine noch eingehendere Klarstellung dieses Punktes aus dem Grunde geboten, weil uns unsere analytische Methode hier nicht mehr, wie bei der genannten Untersuchung des einen von uns, bloß zur Festlegung des stöchiometrischen Verhältnisses, sondern zur fallweisen exakten Ermittlung der Momentankonzentrationen einer der Reaktionskomponenten dienen sollte. Es zeigte sich indessen, daß die Methode auch diesen subtileren Anforderungen hinreichend entsprach, und zwar wesentlich unter denselben Bedingungen, die Abel seinerzeit festgestellt hatte. Es ist demgemäß Sorge zu tragen, nach erfolgter Titration des Thiosulfats die Zeit des Zusammentreffens von H_2O_2, Tetrathionat und Alkali einerseits, von Hypojodit, Tetrathionat und Alkali andrerseits nur auf das unumgänglich notwendige Ausmaß zu beschränken. Dieses Mindestmaß kann, da Sauerstoffentbindung aus H_2O_2 und Hypojodit so gut wie momentan erfolgt, sich auf Bruchteile von Sekunden beschränken; man wird also die Ansäuerung dem Alkalizusatz unmittelbar folgen lassen und ist dann sicher, alles H_2O_2 durch Hypojodit reduziert, allen anderen unliebsamen Nebenreaktionen jedoch, die sämtlich zu ihrem Verlaufe Zeit in Anspruch nehmen, keinen irgendwie nennenswerten Spielraum gewährt zu haben. Die analytische Bestimmung von $Na_2S_2O_3$ und H_2O_2 ergibt sich mithin wie folgt:

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, *47* (1904), 641.

[2] Monatshefte für Chemie, *22* (1901), 737.

Ein abgemessenes Volum (im allgemeinen 20 cm^3) wird zu entsprechender Zeit aus der Reaktionslösung herauspipettiert, unmittelbar in viel mit etwas Stärke versetztes, kaltes Wasser einfließen gelassen, um jeden weiteren Reaktionsfortschritt möglichst hintanzuhalten, und das vorhandene Thiosulfat sofort mit Jod bis zur Blaufärbung titriert; nun wird schleunigst ein weiteres abgemessenes Volumen titrierter Jodlösung zugeführt (wegen Jodatlösung ist auf einen erforderlichen Jodüberschuß zu achten), sofort[1] Alkali in einem Betrage zugesetzt, daß er das zur praktisch quantitativen Überführung des Jods in Hypojoditjod erforderliche Ausmaß eben überschreitet,[2] darauf augenblicklich wieder angesäuert und das nun verbleibende Jod durch Thiosulfat titriert. Das verschwundene Jod ist gemäß der Bruttoreaktion

$$H_2O_2 + J_2 = 2\,H^{\cdot} + 2\,J' + O_2 \qquad (I)$$

dem noch vorhanden gewesenen H_2O_2 äquivalent.

Nach diesem Vorgange gelangt man zu hinlänglich exakten Resultaten, deren Genauigkeitsgrenze durch die Bemerkung abgesteckt sei, daß die Zahlen offensichtlich wegen der doch selbst bei schnellstem Arbeiten nie ganz zu vermeidenden Neben-

[1] Um Jodausscheidung aus dem unumgänglichen Jodionengehalt der Jodlösung durch H_2O_2 zu vermeiden; die bei raschem Arbeiten und genügender Verdünnung übrigens nicht in nennenswertem Ausmaße vor sich gehende, langsame $H_2O_2 + J'$-Reaktion liegt zudem noch in der Richtung, daß sie die oben erwähnten Unebenheiten der Bestimmungsmethode teilweise kompensieren würde.

[2] Die Menge zugesetzten Alkalis bedarf von Fall zu Fall einer vorhergehenden genauen Überlegung — sämtliche Reagenzien müssen bei der erforderlichen Schnelligkeit der Ausführung in abgemessenen Mengen bereit gehalten werden —, und ihr geeignetes Verhältnis zu der dem richtigen Ausmaß ebenfalls anheimgestellten Jodmenge bedingt neben der Geschwindigkeit der auszuführenden Operationen die Hauptschwierigkeit der Methode. Ursprünglich glaubten wir, in dem Verschwinden der Blaufärbung der Stärke einen Indikator für den erforderlichen Alkalizusatz zu haben, später zeigte sich indessen, daß in Hinblick auf die bekannten hierbei auftretenden Gleichgewichtsverhältnisse dieses Kriterium nicht zuverlässig genug ist. Insbesondere bei den in der nachfolgenden Abhandlung des einen von uns angeführten Versuchen wurden die H_2O_2-Bestimmungen, wie jeweils durch Tastversuche festgestellt wurde, unter sorgfältiger Vermeidung jedes Alkaliüber- und -unterschusses durchgeführt.

reaktionen im allgemeinen etwas zu viel vorhandenes, also etwas zu wenig verbrauchtes Wasserstoffsuperoxyd anzeigen werden. Daß derart der Fehler stets in gleicher und bekannter Richtung liegt, erhöht gewiß die Brauchbarkeit der Methode, für deren Zuverlässigkeit sich im nachfolgenden hinreichende Belege ergeben werden. Allerdings bedarf es zur Gewinnung genauer Resultate einiger Übung in der Ausführung, die wir uns indessen bei der großen Zahl der Bestimmungen — es wurden deren weit über 1000 durchgeführt — leicht aneignen konnten.

II.

Die Methode bedurfte aber noch nach zweierlei Richtung einer Ergänzung, beziehungsweise einer Stütze. Da sie nämlich nach dem Vorhergehenden nur innerhalb relativ enger Grenzen der Ausführungsmöglichkeiten zuverlässige Resultate liefert, so schien es uns zunächst wünschenswert — wäre es auch nur zur fallweisen Kontrolle ihrer Ergebnisse — eine zweite unabhängige Methode der H_2O_2-Bestimmung unter solchen Versuchsverhältnissen zu besitzen, bei denen die Grenzen ihrer Brauchbarkeit weniger enge gezogen sind als bei der ersteren, und die daher auch etwaigen Zufälligkeiten weniger Spielraum gewährt. Denn es war uns, speziell solange wir über die Reaktionsprodukte noch nicht hinlänglich orientiert waren, ein unbehagliches Gefühl, uns ausschließlich einer Methode anzuvertrauen, die im Grunde genommen auf eine Art Wettbewerb mit einer großen Zahl recht schnell vor sich gehender, in ihren Einzelheiten noch nicht ganz aufgeklärter Nebenreaktionen hinauslief, welch letztere durch noch schnelleres Arbeiten unsererseits überholt werden mußten. Gerade in dieser letzteren Erwägung sahen wir aber noch eine weitere Veranlassung, nach einer zweiten Bestimmungsart des H_2O_2 zu suchen; denn es erschien von vornherein durchaus denkbar, daß Molybdänsäure, die ja als Katalysator der mannigfachsten Reaktionen bekannt ist, die solcherart auf Konkurrenz von Geschwindigkeiten basierende Methode in ihrer Brauchbarkeit hätte wesentlich beeinflussen können.

Die nächstliegende Möglichkeit der Reaktionsverfolgung durch Ermittlung nicht des durch alkalische Jodlösung ver-

brauchten Jods, sondern des gleichzeitig entwickelten Sauerstoffes versagt in unserem Falle, weil die Messung der kleinen, von 20 bis 30 cm^3 sehr verdünnter H_2O_2-Lösung in Freiheit gesetzten Sauerstoffmenge mit viel zu großen Versuchsfehlern behaftet gewesen wäre. Wohl aber mußte in der jeweiligen Ermittlung des Reduktionswertes unserer Lösungen, gemessen bis zur Erreichung einer geeigneten Oxydationsstufe, die hier offenbar Sulfat sein wird, eine zweite unabhängige Methode der H_2O_2-Bestimmung gelegen sein; denn die Abnahme dieses Reduktionswertes ist, sofern kein Sauerstoff entwickelt wird,[1] äquivalent der Abnahme von H_2O_2; zu dessen Ermittlung gab uns wieder das Verhalten alkalischer Jodlösung die Handhabe.

G. Topf[2] hatte schon vor langer Zeit gezeigt, daß Thiosulfat durch Jod+Alkali zu Sulfat oxydiert würde, und hatte auch eine gewisse, allerdings sehr langsame und unvollkommene Oxydation von Tetrathionat durch alkalische Jodlösung wahrscheinlich gemacht. Wiewohl wir nun vorerst über die sonstigen in unserem Reaktionsgemisch vorhandenen Oxydationsprodukte des Thiosulfats nicht orientiert waren,[3] war die Brauchbarkeit der Methode zunächst an die eine Frage geknüpft, ob und unter welchen Verhältnissen es gelingt, Tetrathionat, das ja von der jodometrischen Bestimmung des noch vorhandenen Thiosulfats und wohl auch als Reaktionsprodukt der unkatalysierten Reaktion in unserem Reaktionsgemisch jedenfalls vorhanden sein mußte, mittels Jods in alkalischer Lösung quantitativ schnell und bequem in Sulfat überzuführen. Diese Fragestellung führte zu einer ziemlich umfangreichen Untersuchung, über die Abel[4] inzwischen an anderer Stelle ausführlicher berichtet hat, und die hier nicht in den Details wiedergegeben werden soll, zumal sie in theoretisch-kinetischer Hinsicht von dem einen

[1] Daß dies nicht der Fall ist, wurde ausdrücklich festgestellt; vgl. p. M 445 [S 1403].

[2] Zeitschr. f. analyt. Chemie, *26* (1887), 137, 277.

[3] Mit Hilfe dieser Methode sollten die stöchiometrischen Verhältnisse unserer Reaktion erst klargestellt werden. Im übrigen lag in unserem Vorgange, zunächst die Bedingungen für die jodometrische Bestimmung reinen Tetrathionats festzulegen, eine nicht unwesentliche Vereinfachung in der Auffindung der geeigneten Untersuchungsmethode für unser Reaktionsgemisch.

[4] Zeitschr. f. anorg. Chem., *74* (1912), 395.

von uns (E. A.) weiter verfolgt wird. Das für den vorliegenden Zweck wesentlichste Ergebnis geht dahin, daß auch Tetrathionat ähnlich wie Thiosulfat durch Jodlösung glatt und quantitativ und um so schneller zu Sulfat nach der Bruttogleichung

$$S_4O_6'' + 7\,J_2 + 20\,OH' \rightarrow 4\,SO_4'' + 14\,J' + 10\,H_2O \qquad (II)$$

oxydiert werden kann, je höher man die Konzentration der OH'-Ionen wählt, so zwar, daß — unter geeigneten Versuchsbedingungen — mit steigendem Alkaligehalt die Oxydationsgeschwindigkeit praktisch beliebig gesteigert werden kann. Die Differenz zwischen der ursprünglich zugesetzten und der nach Ablauf der erforderlichen Reaktionsdauer durch Wiederansäuerung in Freiheit gesetzten Jodmenge gibt nach dem durch obige Gleichung ausgedrückten Äquivalentverhältnisse den Gehalt an Tetrathionat an. Die nachfolgenden Zahlen (Tabelle 1) sind, in andersartiger Zusammenstellung, der Publikation Abel's entnommen; die Konzentrationen bedeuten Äquivalente pro Liter.

Unter den mannigfach möglichen Ausführungsarten fanden wir jene besonders geeignet, die eine mittlere Reaktionszeit von zirka 10 bis 15 Minuten verlangen, Verhältnisse, denen etwa das in nachstehender Tabelle, vierte Zeile, angegebene Beispiel (Wiederansäuerung nach 12 Minuten) entspricht; man vermeidet so die mit der Verwendung allzu stark alkalischer Lösungen verbundenen Unbequemlichkeiten (Erwärmung bei Ansäuerung usw.).

Diese Bestimmbarkeit des Tetrathionats auf dem hier gekennzeichneten Wege gibt für die normale H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion, bei welcher nach Titration des unverbrauchten Thiosulfats mittels Jods sämtlicher Schwefel nur als Tetrathionatschwefel vorhanden ist, eine neue und unabhängige Methode der Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd neben Thiosulfat und Tetrathionat, dessen zeitliche Abnahme dem jeweiligen Minderverbrauch an »alkalisch oxydierendem« Jod äquivalent ist. Für die Brauchbarkeit der Methode auch bei Gegenwart von Molybdänsäure war noch zu prüfen, ob auch unter diesen Verhältnissen glatte Oxydation des Gesamtschwefels zu Sulfat unter den für die Sulfatoxydation des Tetrathionats

Tabelle 1.

Versuchsbedingungen			$Na_2S_4O_6$ gefunden									
			nach Minuten									in Prozenten des vorhandenen $Na_2S_4O_6$
$Na_2S_4O_6$	J_2	NaOH	2	5	12	20	30	40	60	70	125	
		0·0620	—	—	—	—	—	—	(0·000389)[1]	—	—	(97·3)
0·00040	0·0031	0·0620	—	—	—	—	—	—	—	0·000402	—	100·5
		0·0930	—	—	—	—	—	0·000407	—	—	—	101·7
		0·20	—	—	0·00100	—	—	—	—	—	—	100·0
0·00100	0·0078	0·80	0·001014	—	—	—	—	—	—	—	—	101·4
		2·00	0·00102	—	—	—	—	—	—	—	—	102·0
		2·0	—	—	—	—	—	—	—	—	(0·00917)	(97·7)
		5·0	—	—	—	—	—	—	0·01002	—	—	100·2
0·01000	0·080	7·0	—	—	—	—	0·00996	—	—	—	—	99·6
		10·0	—	(0·00981)	—	—	—	—	—	—	—	(98·1)
		10·0	—	—	—	0·00993	—	—	—	—	—	99·3
		12·0	0·00998	—	—	—	—	—	—	—	—	99·8

[1] Die Zeitdauer bis zum Moment der durch die geklammerten Zahlen bezeichneten Bestimmungen war ersichtlicherweise noch zu kurz.

erforderlichen Bedingungen stattfinde. Hierzu genügte der Nachweis (Tabelle 2), daß die oben gekennzeichnete Arbeitsweise auch unter diesen Umständen sämtlichen Schwefel in Sulfat überzuführen vermag.

Hiermit war die Brauchbarkeit der Methode für unsere Zwecke erwiesen. Nur kommt im Laufe der Reaktion die H_2O_2-Abnahme ersichtlicherweise in der Abnahme des Joderfordernisses zu doppeltem Betrage zum Ausdruck, nämlich in der Abnahme sowohl des für die S-Oxydation zu Sulfat als auch des für die H_2O_2-Reduktion unter Sauerstoffentwicklung dienenden Jods; denn selbstverständlich vollzieht sich auch in diesem Falle parallel zur Reaktion II (p. M 440 [S 1398]) Reaktion I (p. M 437 [S 1395]). Beide Beträge sind einander notwendig gleich; mißt man daher, was stets zu empfehlen[1] ist, auch die Anfangskonzentrationen an H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ alkalisch-jodometrisch, so ist die H_2O_2-Abnahme zur Zeit t gleich der halben Differenz zwischen dem Jodverbrauch des ganzen Systems zu den Zeiten 0 und t, beziehungsweise, bei stets gleichem — überschüssigem — Jodzusatz und Rücktitration des überschüssigen Jods nach Wiederansäuerung durch Thiosulfat, gleich der halben Differenz zwischen dem solcherart erforderlichen Thiosulfatverbrauche zu den Zeiten t (A_t) und 0 (A_0).

[1] Da es sich um Differenzbestimmungen handelt, heben sich auf diese Weise gleichartige Versuchsfehler der Einzelbestimmungen heraus.

Tabelle 2.

$Na_2S_2O_3$: 0·01 H_2O_2 : 0·01 CH_3COOH : 0·01 MoO_3 : 10^{-5}	$Na_2S_2O_3$: 0·01
Während des Reaktionsablaufes nach Überführung noch vorhandenen Thiosulfats in Tetrathionat	Nach Überführung in Tetrathionat
Oxydation mit alkalischer Jodlösung unter übereinstimmenden Bedingungen unter genauer Einhaltung der einzelnen Details (vgl. Tabelle 1) und gewichtsanalytische Bestimmung des gebildeten Sulfats	
$BaSO_4$ molar-normal	
0·01975 $= 2 \times 0{\cdot}00988$	0·01966 $= 2 \times 0{\cdot}00983$

Die nachfolgende Tabelle 3,[1] die diese Bestimmungsart zahlenmäßig verdeutlicht, beweist gleichzeitig deren Genauigkeit und gibt einen Vergleich zwischen den beiden genannten Untersuchungsmethoden I und II, die uns zur Verfolgung der Reaktion dienten; wir reproduzieren hierbei mit Absicht einen unter Ausschluß von Molybdänsäure durchgeführten Versuch, weil in diesem Falle die H_2O_2- und $Na_2S_2O_3$-Abnahme einander — im gewöhnlichen Sinne — äquivalent sind, der Reaktionsgang also auch auf dem üblichen Wege der jodometrischen Thiosulfatbestimmung (III), mithin auf drei unabhängige Arten verfolgt werden kann. Auch läßt sich weiterhin aus Zahlenwert und Konstanz des beispielsweise aus x^{II} ermittelten Koeffizienten der Geschwindigkeitsgleichung $-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2][Na_2S_2O_3]$ der Grad der Zuverlässigkeit der Methode ersehen; k wurde von Abel seinerzeit zu 1·53 (25°) gefunden. Auf diese Weise

[1] In der Publikation Abel's (l. c.) auszugsweise aufgenommen.

Tabelle 3.

25° C.

»Alkalische Einzeltiter« der Anfangskonzentrationen:

$a = H_2O_2 = Na_2S_2O_2 = 0{\cdot}00995$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01$

20 cm^3 Entnahme.

$Na_2S_2O_3 = 22{\cdot}0\ cm^3$ (0·08 n.) [1] J_2—$23{\cdot}80\ cm^3$ 0·01 n. $Na_2S_2O_3$
$H_2O_2 = 25{\cdot}0\ cm^3$ (0·01 n.) [1] J_2— $5{\cdot}00\ cm^3$ 0·01 n. $Na_2S_2O_3$
$28{\cdot}80\ cm^3$ 0·01 n. $Na_2S_2O_3$

	I				II					III			
	H_2O_2-Bestimmung								nach erfolgter	$Na_2S_2O_3$-Bestimmung			
t (Minuten)	zugesetzt Jod (0·01 n.)[1] cm^3	nach Verdünnen, schnellem, geeignetem Alkalizusatz [2] u. sofortiger Wiederansäuerung zurücktitriert mit $Na_2S_2O_3$. cm^3 0·01 n.	$x'_{H_2O_2}$ cm^3 0·01 n.	$x'_{H_2O_2}$ Äquiv. pro Liter	zugesetztes Jod (0·08 n.)[1] cm^3	zugesetztes Jod (0·01 n.)[1] cm^3	nach Verdünnen auf zirka 200 cm^3 und Versetzen mit zirka 5 cm^3 8·0 n. NaOH Wiederansäuerung nach 10 bis 15 Minuten [3] und Rücktitration mit $Na_2S_2O_3$. cm^3 0·01 n. A_t, bezw. A_0	$x''_{H_2O_2}$ $\frac{A_t - A_0}{2}$ cm^3 0·01 n.	$x''_{H_2O_2}$ Äquiv. pro Liter	titriert mit Jod 0·01 n. cm^3	$x_{Na_2S_2O_3}$ cm^3 0·01 n.	$x_{Na_2S_2O_3}$ Äquiv. pro Liter	$k = \frac{1}{t} \frac{a(a - x''_{H_2O_2})}{x''_{H_2O_2}}$
0		5·00	—	—			28·80	—	—	19·90	—	—	—
25	25·0	10·35	5·35	0·00267	22·0	25·0	39·50	5·35	0·00267	14·55	5·35	0·00267	1·47
50		13·30	8·30	0·00415			46·00	8·60	0·00430	11·20	8·70	0·00435	1·53
85		15·90	10·90	0·00545			51·20	11·20	0·00560	8·50	11·40	0·00570	1·52

[1] Die genaue Kenntnis des Jodtiters ist hier, da es sich um Differenzbestimmungen handelt, nicht erforderlich.
[2] Vgl. p. M 437 [S 1395].
[3] Entsprechend etwa den in Tabelle 1, vierte Zeile, angegebenen Verhältnissen; vgl. p. M 440 [S 1398].

sind also die einzelnen Bestimmungswege einer mehrseitigen Kontrolle fähig.

Man erkennt, daß Methode I und II untereinander sowie mit Kontrolle III sehr gut zusammenstimmen, und daß k, aus $x^{II}_{H_2O_2}$ berechnet, dem erwarteten Werte voll entspricht; daß $x^{I}_{H_2O_2}$ um ein weniges hinter $x^{II}_{H_2O_2}$ zurückbleibt, entspricht übrigens ganz dem p. M 438 [S 1396] Gesagten.

Die gleiche, im Laufe unserer Untersuchung durchaus zutage tretende Übereinstimmung zwischen I und II auch bei Gegenwart von Molybdänsäure lieferte uns den Nachweis für die Berechtigung[1] der Anwendung von I auch unter diesen Verhältnissen. Bei den in dieser Mitteilung enthaltenen kinetischen Bestimmungen bedienten wir uns vorwiegend dieser letzteren, in den Versuchen der folgenden Mitteilung vielfach der zweiten Methode, wobei gelegentliche gegenseitige Kontrollen niemals verabsäumt wurden. I hat vor II den Vorzug rascherer Durchführbarkeit und — schlimmsten Falles — bloß einseitiger Fehlermöglichkeit[2] voraus, Methode II, die eine unerwünschte und tunlichst hintanzuhaltende Nebenreaktion von I zur Hauptreaktion gestaltet, hat gegenüber I den Vorteil, nicht nur praktisch, sondern, soweit wir sehen, auch prinzipiell einwandfrei zu sein, dafür aber auch den Nachteil, bei dem ihr zugrunde liegenden hohen Äquivalentverhältnisse $J_2 : Na_2S_2O_3 = 8 : 1$ Titrationsungenauigkeiten leichter zugänglich zu sein, als dies bei I (Äquivalentverhältnis 1 : 1) der Fall sein wird.[3]

C. Stöchiometrie der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion bei Gegenwart von Molybdänsäure.

Nachdem zunächst gasometrisch und titrimetrisch nachgewiesen war, daß die Reaktion zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ in (essig)saurer Lösung selbst bei erheblicher Konzentration von Molybdänsäure, die wir stets in Form von krystallisiertem molybdänsaurem Natrium ($Na_2MoO_4 . 2H_2O$, Kahlbaum; im

[1] Vgl. p. M 438 [S 1396].

[2] Vgl. p. M 438 [S 1396].

[3] Vgl. Abel, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *74* (1912), 395.

folgenden als MoO_3 bezeichnet) zusetzten, ohne Sauerstoffentbindung verläuft, führte die qualitative Untersuchung der Reaktionsprodukte mit und ohne Zusatz von Molybdänsäure alsbald zur Feststellung der Bildung von Schwefelsäure bei Anwesenheit von Molybdänsäure, ein Befund, der mit der von dem einen von uns[1] bereits festgestellten Tatsache eines das Äquivalentverhältnis zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ (1 : 1) überschreitenden H_2O_2-Verbrauches im Einklange stand. Mithin mußte auf die Gegenwart einer Reaktion von der Bruttoform

$$4\,H_2O_2 + Na_2S_2O_3 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3\,H_2O \qquad (2)$$

geschlossen werden. Daß jedoch nach dieser Gleichung nur ein Reaktionsanteil reagieren konnte, bewiesen uns alsbald Vorversuche, welche zeigten, daß das zwischen den Reaktionskomponenten bestehende Äquivalentverhältnis einerseits mit den Versuchsbedingungen variierte, andrerseits das durch Gleichung (2) geforderte (8 : 1) stets unterschritt. Somit mußte zumindest einem weiteren Reaktionsanteil ein niedrigeres Äquivalentverhältnis zukommen; als dieses schien uns das Verhältnis 1 : 1 der normalen Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat

$$H_2O_2 + 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,CH_3COOH = \\ = Na_2S_4O_6 + 2\,CH_3COONa + 2\,H_2O \qquad (1)$$

das nächstliegende zu sein, zumal ja nach den Untersuchungen des einen von uns diese Reaktion in unserem Reaktionsgemisch notwendig einen gewissen Spielraum einnehmen mußte. Nach einigen andersartigen Ansätzen wurden mithin unter der vorläufigen Annahme der ausschließlichen Gleichzeitigkeit von (1) und (2) unsere Versuche berechnet. Über ihre Ausführung wurde bereits das Wesentlichste im vorigen Kapitel erwähnt. Um doppelte Kontrolle zu haben, bestimmten wir sowohl die Sulfat- als auch die Säurekonzentration unter Einhaltung der unter unseren Versuchsverhältnissen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln. Im Falle noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds wurde letzteres vor der Sulfatfällung durch Hypojodit zerstört.

[1] E. Abel, l. c.

Als H_2O_2 diente uns, hier wie im folgenden, Merck'sches Präparat (30%, »absolut säurefrei«), als Thiosulfat Kahlbaum's reinste Marke; Essigsäure wurde aus reinstem Eisessig (Kahlbaum) hergestellt; die zur Ausführung der Analysen erforderliche Natronlauge war aus »Natriumhydrat e natrio« bereitet. Auch sonst wurde auf die Reinheit der Reagenzien besondere Sorgfalt verwendet; sämtliches Lösungswasser stammte aus in Glasgefäßen überdestilliertem Wasser.[1] Die zur Festlegung der Stöchiometrie der Reaktion dienenden Reagenzien wurden speziell auf Schwefelsäurefreiheit, alle Reagenzien auf Abwesenheit von Jod aus J' in Freiheit setzenden Verunreinigungen geprüft, da wir diesbezüglich bei unseren Anfangsversuchen unerfreuliche Erfahrungen gemacht hatten.

Haben sich x Äquivalente H_2O_2 nach (1), y Äquivalente nach (2) umgesetzt und bezeichnen wir die Veränderungen in Äquivalenten der Konzentration von H_2O_2, $Na_2S_2O_3$, Sulfat und Säure mit beziehungsweise $\Delta[H_2O_2]$, $\Delta[Na_2S_2O_3]$, $\Delta(SO_4'')$, $\Delta(H^{\cdot})$ [2] mit entsprechendem Vorzeichen, so ist

$$-\Delta[H_2O_2] = x + y \qquad a)$$

$$-\Delta[Na_2S_2O_3] = x + \frac{y}{8} \qquad b)$$

$$+\Delta(SO_4'') = \frac{y}{2} \qquad c)$$

$$+\Delta(H^{\cdot}) = \frac{y}{4} - x. \qquad d)$$

Die nachstehende Zusammenstellung, Tabelle 4, gibt in den ersten fünf Kolonnen die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, in der sechsten und siebenten Kolonne die nach bestimmten Zeiten ermittelten H_2O_2- und $Na_2S_2O_3$-Abnahmen $\Delta[H_2O_2]$, beziehungsweise $\Delta[Na_2S_2O_3]$, in der achten und

---

[1] Diese Vorsicht erwies sich als notwendig; vgl. p. M 434 [S 1392].

[2] $(H^{\cdot})$ — rund geklammert — bedeutet die analytische (titrimetrische) Säurekonzentration. Die runde Klammerung (z. B. (SO_4'')) kennzeichne auch sonst, wo erforderlich, die analoge Unterscheidung.

Tabelle 4. *a)*

H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	CH_3COOH	CH_3COONa [1]	MoO_3 [2]	$-\Delta[H_2O_2]=x+y$	$-\Delta[Na_2S_2O_3]=x+\frac{y}{8}$	x	y
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0·02172	0·02052	0·5000	0·03	10^{-7}	0·01051	0·01031	0·01028	0·00023
0·02500	0·02500	0·02500	1·0	10^{-5}	0·02320	0·01770	0·01695	0·00625
0·00940	0·00997	0·01025	—	10^{-6}	0·00610	0·00440	0·00415	0·00195
0·01005	0·00997	0·01025	—	10^{-6}	0·01005	0·00720	0·00680	0·00325
0·01000	0·01000	0·01000	1·0	10^{-4}	0·01000	0·00615	0·00560	0·00440
0·02500	0·02500	0·02500	1·0	10^{-4}	0·02360	0·01120	0·00940	0·01420
0·01000	0·01000	0·01000	1·0	10^{-3}	0·01000	0·00417	0·00334	0·00666
0·02500	0·02500	0·02500	1·0	10^{-3}	0·02400	0·00700	0·00460	0·01940
0·01005	0·00997	0·01025	—	10^{-5}	0·01005	0·00167	0·00050	0·00955
0·05030	0·01120	0·01060	—	$2\cdot5.10^{-4}$	0·05030	0·00738	0·00125	0·04905
0·00920	0·01000	0·01000	—	5.10^{-5}	0·00920	0·00115	0·000	0·00920
0·01966	0·01063	0·05000	—	$2\cdot4.10^{-4}$	0·01966	0·00258	0·00014	0·01952
0·02004	0·00495	0·001	0·003	2.10^{-4}	0·02004	0·00257	0·00007	0·01997
0·02160	0·00536	0·001	—	2.10^{-4}	0·02160	0·00272	0·00002	0·02158
0·01966	0·01063	0·020	—	$4\cdot8.10^{-4}$	0·01966	0·00228	0·000	0·01966
0·01770	0·00455	H_2SO_4 0·0005	—	$3\cdot3.10^{-4}$	0·01770	0·00244	0·00026	0·01744

[1] Bezüglich des CH_3COONa-Zusatzes vgl. p. M 456 [S 1414].

[2] MoO_3 ist stets in *g*-Molen Na_2MoO_4 pro Liter angegeben (1 n. Lösung $MoO_3 = 242\cdot0\,g$ $Na_2MoO_4.2H_2O$ im Liter).

b)

$+\Delta(SO_4'')$		$+\Delta(H\cdot)$		$(H\cdot)$		Verhältnis $\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta[Na_2S_2O_3]}$
berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	
10	11	12	13	14	15	16
—	—	—	—	—	—	1·02 : 1
0·00312	0·00308	—0·01539	—0·01340	0·00961	0·01160	1·31 : 1
—	—	—0·00366	—0·00400	0·00659	0·00525	1·39 : 1
—	—	—0·00599	—0·00590	0·00426	0·00435	1·4 : 1
0·00220	0·00230	—0·00450	—0·00440	0·00550	0·00560	1·63 : 1
0·00710	0·00708	—0·00585	—0·00560	0·01915	0·01940	2·1 : 1
0·00333	0·00300	—	—	—	—	2·4 : 1
0·00970	0·00868	+0·00025	0·000	0·02525	0·02500	3·43 : 1
0·00477	0·00482	+0·00189	+0·00180	0·01214	0·01205	6·02 : 1
0·02452	0·02475	+0·01101	+0·01015	0·02161	0·02075	6·82 : 1
0·00460	0·00485	+0·00230	+0·00240	0·01230	0·01240	8·0 : 1
—	—	—	—	—	—	7·6 : 1
—	—	—	—	—	—	7·8 : 1
—	—	—	—	—	—	7·95 : 1
—	—	—	—	—	—	8·6 : 1
—	—	—	0·0041	—	0·0046	7·3 : 1

neunten Kolonne die hieraus nach *a)* und *b)* berechneten x- und y-Werte und dann weiterhin (Kolonne 10 bis 15) die hiernach gemäß den stöchiometrischen Beziehungen *c)* und *d)* berechneten und die aus den analytischen Bestimmungen gefundenen Sulfat- und Säurekonzentrationen $\Delta(SO_4'')$, $\Delta(H^{\cdot})$ und $(H^{\cdot})$. In der letzten Kolonne findet sich das Verhältnis der umgesetzten Mengen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$. Die fünf letztangeführten Versuche wurden zu einem späteren Zeitpunkte unter mit Vorbedacht gewählten Versuchsbedingungen durchgeführt.

Die aus vorstehender Tabelle ersichtliche, unter den mannigfaltigsten Verhältnissen gefundene Übereinstimmung zwischen dem berechneten und analytisch bestimmten Zuwachs an Sulfat und Säure beweist, daß die durch die obigen beiden Gleichungen 1) und 2) ausgedrückte Aufteilung des Thiosulfats in Tetrathionat und Sulfat bei Gegenwart von Molybdänsäure tatsächlich zutrifft. Das gleiche Resultat folgt auch aus dem in der letzten Kolonne verzeichneten Äquivalentverhältnisse der umgesetzten Mengen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$, die je nach den Versuchsbedingungen, auf die wir im folgenden an der Hand der kinetischen Gesetze noch eingehend zurückkommen werden, zwischen 1 : 1 [alleinige Reaktion (1), quantitative Tetrathionatbildung] und 8 : 1 [alleinige Reaktion (2), quantitative Sulfatbildung] schwanken. Auch eine sehr große Zahl weiterer Versuche, deren Wiedergabe sich hier wohl erübrigt, zeigte dasselbe Bild einer willkürlich beeinflußbaren Annäherung an das Äquivalentverhältnis 8 : 1. Unter welchen Umständen dieses Maximalverhältnis praktisch erreicht wird, wird später erörtert werden.

Die durch Molybdänsäure bewirkte tiefgreifende Veränderung der im allgemeinen nur zu Tetrathionat führenden Reaktion zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ beruht also darauf, daß H_2O_2 bei Anwesenheit von Molybdänsäure, selbst bei einem die spurenweise Konzentration von 1 g-Mol in einer Million Liter Wasser unterschreitenden Gehalte, Thiosulfat teilweise zur höchsten Oxydationsstufe, zu Sulfat, oxydiert, nach der nunmehr stöchiometrisch festgestellten Gleichung

$$4\,H_2O_2 + Na_2S_2O_3 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3\,H_2O$$

oder richtiger

$$4\,H_2O_2 + S_2O_3'' = 2\,SO_4'' + 2\,H^{\cdot} + 3\,H_2O\,.$$

D. Gegenseitige Unabhängigkeit der zu Tetrathionat und zu Sulfat führenden Reaktion zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$.

Es war nun zunächst die Frage zu entscheiden, ob diese Wirkungsweise der Molybdänsäure auf einer Weiteroxydation der Zwischenstufe S_4O_6'' zur Endstufe SO_4'' oder auf Schaffung eines nicht über Tetrathionat führenden neuen Reaktionsweges beruht.

Gegen die erstere, uns zunächst wahrscheinlicher dünkende Annahme spricht nun aber schon die einfache Überlegung, daß, würde Sulfat aus dem nach Gleichung (1) gebildeten Tetrathionat stammen, sich die Sulfatbildung, unbeschadet des stöchiometrischen Mehrverbrauches an H_2O_2, gemessen an Reaktion (1), relativ verlangsamt vollziehen müßte; schon die ersten Tastversuche zeigten, daß das Gegenteil der Fall ist. Dem Einwande, daß möglicherweise Reaktion (1) durch MoO_3 gleichzeitig eine Beschleunigung erfahren könnte, begegnet unter anderem die weiter unten (Tabelle 6) mitgeteilte Versuchsreihe.

Noch schlagender spricht jedoch gegen obige Annahme der Umstand, daß bei das Äquivalentverhältnis 8 : 1 unterschreitenden Anfangsbedingungen durchaus nicht stets alles H_2O_2 verbraucht wird, was offenbar der Fall sein müßte, wenn H_2O_2 bei Gegenwart von MoO_3 Tetrathionat zu Sulfat oxydieren würde. So gibt z. B. die in Tabelle 6 mitgeteilte Zahlenreihe einen Fall, in welchem bei einem Äquivalentverhältnisse $H_2O_2 : Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}03047 : 0{\cdot}0098 = 3{\cdot}1 : 1$ Wasserstoffsuperoxyd nur bis zu einer Konzentration von 0·0160, d. i. also in einem Betrage von nur 47·5% verbraucht wurde, und dieser Rest verminderte sich nicht, als man auch beliebig lang wartete.

Auch bei Gegenwart von MoO_3 vermag mithin H_2O_2 in (essig)saurer Lösung Tetrathionat nicht zu oxydieren; wir überzeugten uns von dieser Tatsache überdies noch durch

einen eigens angestellten Versuch, indem wir H_2O_2 bei Anwesenheit von MoO_3 direkt auf vorgebildetes $Na_2S_4O_6$ wirken ließen. Letzteres durfte in diesem Falle mit Rücksicht auf die entstehenden J'-Ionen nicht aus $Na_2S_2O_3 + J_2$ hergestellt werden, sondern wir ließen es nach Reaktion (1) unter Einwirkung äquivalenter Mengen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ bilden.

Tabelle 5.

$Na_2S_4O_6$: 0·01.
H_2O_2 : 0·01473.
CH_3COOH : 0·01.
MoO_3 : 5.10^{-6}.

Nach Minuten	H_2O_2
0	0·01473
30	0·01483
60	0·01483
90	0·01453
120	0·01478

Ein analoger Versuch mit zehnmal größerer Essigsäure- und hundertmal höherer MoO_3-Konzentration (5.10^{-4}) führte zu dem gleichen Ergebnisse der Unveränderlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds. Somit ist erwiesen, daß die Tetrathionat- und die Sulfatreaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat voneinander unabhängig sind, indem die letztere, wie immer auch sonst ihr Mechanismus beschaffen sein mag, jedenfalls **nicht** über die Zwischenstufe Tetrathionat führt.

Es liegt hier also in der Tat durch den Katalysator Molybdänsäure nicht etwa eine Weiterführung, sondern eine **Ablenkung** des Oxydationsprozesses vor, und der in der anorganischen Chemie wohl seltene Fall einer katalytisch nicht nur in andere Bahnen, sondern auch zu anderen Zielen geführten Reaktion findet sich hier realisiert.

Allerdings war noch, wie bereits erwähnt, die Möglichkeit zu diskutieren, daß Molybdänsäure eine doppelte Wirksamkeit

ausübte, indem sie gleichzeitig und unabhängig von (2) auch Reaktion (1) katalysieren könnte. Diese Möglichkeit ließ sich prüfen, indem, wie es auch im folgenden stets geschah, die H_2O_2-Abnahme $(x+y)$ und die $Na_2S_2O_3$-Abnahme $\left(x+\frac{y}{8}\right)$ zeitlich verfolgt (vgl. p. M 455 [S 1413]ff.) und an der Hand der hieraus berechneten x der Bestand der für sie gültigen Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k[H_2O_2][Na_2S_2O_3]$$

untersucht wurde. Da das Nebeneinander der beiden Reaktionen (1) und (2) eine unmittelbare Integrierung dieser Gleichung nicht zuläßt, so geschah, hier wie im folgenden, die Verifizierung dieser bimolekularen Gleichung durch Einsetzen der aus den Konzentrationen zur Anfangszeit und zur Zeit t $\left(a-x-y\right.$, beziehungsweise $\left.b-x-\frac{y}{8}\right)$ sich ergebenden Mittelwerte $[H_2O_2]_m$, beziehungsweise $[Na_2S_2O_3]_m$. Dann wird die Konstante

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{[H_2O_2]_m[Na_2S_2O_3]_m};$$

in der folgenden Versuchsreihe (Tabelle 6) wurde die Zeit, um eventuellen anfänglichen Unebenheiten auszuweichen, vom Zeitpunkt der ersten Entnahme an gerechnet.

Man erkennt, daß sich die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante vollständig der von Abel für die ausschließliche Reaktion (1) ermittelten ($k = 1{\cdot}53$) anschließt, daß also Gegenwart von Molybdänsäure — zumindest in einem großen Konzentrationsintervall — weder den Mechanismus noch die Geschwindigkeit der Thiosulfat → Tetrathionat-Reaktion beeinflußt. Zusatz von Molybdänsäure schließt also einfach der sonst unveränderten Tetrathionatreaktion (1) die Sulfatreaktion (2) parallel. Deren Kinetik (in Gegenwart konstanter, beziehungsweise niedriger $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration) wird im folgenden festzustellen gesucht.

Tabelle 6.

25°.

$a = H_2O_2$: 0·03047.
$b = Na_2S_2O_3$: 0·0098.
CH_3COOH: 0·03.
CH_3COONa: 0·02.
MoO_3: $5 \cdot 10^{-6}$.

t Minuten	$a-x-y$	$b-x-\frac{y}{8}$	x	$[H_2O_2]_m$	$[Na_2S_2O_3]_m$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{[H_2O_2]_m [Na_2S_2O_3]_m}$
	0·02902	0·00800				
5	0·02680	0·00640	0·00151	0·02791	0·00720	1·50
11	0·02505	0·00495	0·00292	0·02703	0·00647	1·51
19	0·02305	0·00352	0·00426	0·02603	0·00576	1·50
29	0·02037	0·00225	0·00535	0·02469	0·00512	1·46
37	0·01990	0·00155	0·00607	0·02446	0·00477	1·41
48	0·01835	0·00087	0·00662	0·02368	0·00443	1·32
64	0·01697	0·00035	0·00702	0·02300	0·00417	
115	0·01607	0·00005	0·00729	0·02254	0·00402	
∞	0·01603	—				

E. Kinetik der abgelenkten Reaktion.

Die Verfolgung der Versuche geschah, wie schon gelegentlich der Tabelle 6 erwähnt, durch zeitliche Ermittlung der H_2O_2- und $Na_2S_2O_3$-Abnahme; aus

$$\Delta[H_2O_2] = x + y$$

$$\Delta(Na_2S_2O_3) = x + \frac{y}{8}$$

folgt für den Fortschritt von (1), beziehungsweise (2)

$$x = \frac{8\,\Delta[Na_2S_2O_3] - \Delta[H_2O_2]}{7}$$

$$y = \frac{8\,[\Delta[H_2O_2] - \Delta[Na_2S_2O_3]]}{7}.$$

Vorversuche hatten ergeben, daß der Reaktionsverlauf von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration abhängig ist; wir werden in der vorliegenden Abhandlung zeigen, daß diese Abhängigkeit bloß eine katalytische, nicht also eine die Gesetze dieser Reaktionsablenkung bestimmende ist, und halten es daher für zweckmäßig, über die Details dieser Abhängigkeit in einer gesonderten Publikation zu berichten. Trotzdem erscheint ein Hinweis auf diesen $H^{\cdot}$-Ioneneinfluß schon an dieser Stelle erforderlich, da die in dieser Mitteilung enthaltenen Versuchsreihen eben unter Verhältnissen angestellt werden mußten, die zur Ausschaltung dieses Einflusses geeignet waren. Hierzu war einerseits Sorge zu tragen, die durch den Reaktionsablauf bedingte Variation des Säuregehaltes, der nach Früherem $\Delta(H^{\cdot}) = \frac{y}{4} - x$ beträgt, tunlichst relativ zurückzudrängen, andrerseits die mit der Wahl verschiedener Anfangsbedingungen verknüpfte Veränderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration auf möglichst enge Grenzen zu beschränken, um so von dieser Seite her das Versuchsbild möglichst wenig zu beeinflussen. Auch mußte, um definierte Verhältnisse zu schaffen, der — positive oder negative — Säurezuwachs $\Delta(H^{\cdot})$, an dem einerseits die zugesetzte Essigsäure, andrerseits die entstehende

Schwefelsäure (Bisulfat) beteiligt ist, auf ein rechnerisch zugängliches Maß gebracht werden. Schließlich waren aus naheliegenden Gründen die Versuchsmodalitäten zunächst auch derart zu treffen, daß jener Reaktionsanteil, der zu Tetrathionat führt, unter Verhältnissen verläuft, die einen vorausberechenbaren und von sekundären Einflüssen oder Störungen freien Reaktionsgang verbürgen, eine Bedingung, die nach den Untersuchungen des einen von uns an ein gewisses $H^{\cdot}$-Ionenintervall geknüpft ist.

Alle diese verschiedentlichen Erfordernisse sind in einfacher Weise durch entsprechenden Zusatz von CH_3COO'-Ionen (in Form von Natriumacetat) erfüllt; da diese nach bekannten Prinzipien die nach Reaktion (2) entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen unter CH_3COOH-Bildung wegfangen, so ergibt sich die jeweilige Konzentration von CH_3COOH, die durch Reaktion (1) verbraucht, durch Reaktion (2) gebildet wird, wenn (CH_3COOH) die Konzentration der anfänglich vorhandenen Essigsäure, (CH_3COONa) die des zugesetzten Acetats bedeutet, zu

$$(CH_3COOH) + \frac{y}{4} - x,$$

die der CH_3COO'-Ionen aber, die durch (1) gebildet, durch (2) verbraucht werden, zu

$$\alpha\left[(CH_3COONa) - \frac{y}{4} + x\right],$$

wenn α der Dissoziationsgrad des Acetats bei den betreffenden Konzentrationsverhältnissen ist. Da die Dissoziationskonstante der Essigsäure

$$\frac{[H^{\cdot}][CH_3COO']}{[CH_3COOH]} = 1{\cdot}8.10^{-5}\ (25°\ C.),$$

so wird die jeweilige $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration:

$$[H^{\cdot}] = 1{\cdot}8.10^{-5}\,\frac{(CH_3COOH) + \left(\frac{y}{4} - x\right)}{\alpha\left[(CH_3COONa) - \left(\frac{y}{4} - x\right)\right]}.$$

Man erkennt, daß es mithin bei Gegenwart überschüssiger Essigsäure und überschüssigen Natriumacetats gelingt, [H˙] während der Reaktion praktisch konstant zu halten, und daß im Rahmen dieses Überschusses auch leicht den beiden anderen Bedingungen der, soweit erforderlich, annähernden Unabhängigkeit der H˙-Ionenkonzentration von den speziellen Versuchsverhältnissen und deren Einhaltung in geeigneten Konzentrationsgrenzen Rechnung getragen werden kann.

Der Dissoziationsgrad des Acetats wurde aus den Leitfähigkeiten nach den Kohlrausch-Holborn'schen Tabellen berechnet. Die Zurückdrängung der Dissoziation durch die dem Dissoziationsgleichgewichte des Thiosulfats, Tetrathionats und Sulfats entstammenden Na˙-Ionen ist theoretisch nicht wohl berechenbar; ihre Berücksichtigung konnte um so eher unterbleiben, als Acetat stets im Überschuß zugegen war.

Sämtliche Versuche wurden in einem mit Rührwerk versehenen Thermostaten bei 25° C. durchgeführt. Der Titer der Vorratslösungen von $Na_2S_2O_3$ und H_2O_2 wurde auf KJO_3 oder $K_2Cr_2O_7$, beziehungsweise auf $KMnO_4$ gestellt und außerdem nach den im Abschnitte *B* ausführlich beschriebenen Methoden bestimmt; ersterer wurde wiederholt, der letztere täglich geprüft. Um sich vor Ungenauigkeiten der Büretten, Pipetten etc. unabhängig zu stellen, wurde überdies der Anfangstiter der jeweiligen Reaktionslösungen ausnahmslos durch Sonderbestimmungen ermittelt, indem jede Komponente für sich titriert wurde, nach Verdünnen der gleichen Anzahl Kubikzentimeter Urlösung im gleichen Kolben auf das gleiche Volumen, wie sie bei dem nachfolgenden kinetischen Versuche in Anwendung kamen, und unter Einhaltung der gleichen Bestimmungsmethode. Zur Herstellung der erforderlichen CH_3COOH-, CH_3COONa- und MoO_3-Konzentrationen dienten gleichfalls Vorratslösungen genau bekannten Gehaltes. Das Reaktionsvolumen betrug im allgemeinen 200 cm^3; die Ingangsetzung der Reaktion erfolgte in der Regel durch Einpipettieren der entsprechenden Anzahl Kubikzentimeter $Na_2S_2O_3$-Lösung (im Thermostaten gleich dem Verdünnungswasser auf 25° vorgewärmt) in die im Thermostaten befindliche, die übrigen Bestandteile bereits enthaltende Lösung und schleuniges Auffüllen auf die Marke (200 cm^3); als

Reaktionsgefäß dienten kubizierte Glaskolben. Die jeweiligen Entnahmen betrugen 20 cm^3.

Zu nahezu sämtlichen Versuchen wurden unter genau gleichen Anfangsbedingungen Parallelversuche durchgeführt. In den nachfolgenden Zusammenstellungen finden sich je zwei dieser Parallelversuche in einer einzigen Tabelle vereinigt; die derselben Versuchsreihe entnommenen, zusammengehörigen Zahlen sind durch Beisetzung, beziehungsweise Fortlassung eines Sternchens (*) gekennzeichnet. Die fast durchwegs sehr befriedigende Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird auf diese Weise gut veranschaulicht.

I. Ordnung der Reaktion in bezug auf H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$.

Die Versuche wurden bei gleicher MoO_3-Konzentration und bei gleicher (niedriger) und — nach Obigem — praktisch konstant gehaltenen $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration durchgeführt. Das Zusammenbestehen der beiden Reaktionen (1) und (2) ließ naturgemäß die üblichen kinetischen Methoden zunächst als unanwendbar erscheinen. Da wir jedoch oben nachgewiesen haben, daß die Thiosulfatreaktion (1) durch MoO_3 nicht weiter tangiert wird, so konnte die Kinetik dieser letzteren Reaktion gleichsam als Maß für die Kinetik der Sulfatreaktion dienen und durch Vergleichung des Ausmaßes von (1) zu (2) unter wechselnden Bedingungen aus dem bekannten Reaktionsgesetz für (1) das Reaktionsgesetz für (2) abgeleitet werden. Es ist einerseits

$$\frac{dx}{dt} = k_x[a-x-y]\left[b-x-\frac{y}{8}\right], \qquad 1)$$

andrerseits setzen wir, Konstanz der MoO_3- und der $H^{\cdot}$-Konzentration vorausgesetzt, nach allgemeinen kinetischen Prinzipien

$$\frac{dy}{dt} = k_y[a-x-y]^p\left[b-x-\frac{y}{8}\right]^q, \qquad 2)$$

wo k_x und k_y die bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten ($k_x = 1{\cdot}53$), a und b die anfänglichen Konzentrationen von H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ und p und q die Ordnung der Reaktion (2)

in bezug auf H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ bedeuten; nach der Bruttogleichung, deren Erfüllung jedoch nach bekannten Erfahrungen hier kaum zu erwarten stand, wäre $p = 4$ und $q = 1$. Es ist demnach

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_x}{k_y} \cdot \frac{1}{[a-x-y]^{p-1}\left[b-x-\frac{y}{8}\right]^{q-1}}$$

oder, unter Einführung der bezüglichen mittleren Konzentrationen zwischen den Zeiten 0 und t, angenähert

$$\frac{x}{y} = \frac{k}{[H_2O_2]_m^{p-1} \cdot [Na_2S_2O_3]_m^{q-1}},$$

wenn wir

$$\frac{k_x}{k_y} = k$$

setzen. Da sich nun weiterhin das Verhältnis des umgesetzten Wasserstoffsuperoxyds und Thiosulfats ergibt zu

$$\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta[Na_2S_2O_3]} = \frac{x+y}{x+\frac{y}{8}} = \frac{\frac{x}{y}+1}{\frac{x}{y}+\frac{1}{8}} = f\left(\frac{x}{y}\right),$$

so ist ersichtlich, daß die Untersuchung der Abhängigkeit des Umsetzungsverhältnisses zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat bei gleichgehaltener Konzentration der einen und wechselnder Konzentration der anderen Komponente über die Ordnung von (2) in bezug auf $Na_2S_2O_3$ und H_2O_2 zu orientieren imstande ist. Die beiden nachstehenden Zusammenstellungen (Tabellen 7 und 8) enthalten einige der diesbezüglichen Resultate.

Tabelle 7 läßt in beiden Versuchsserien deutlich erkennen, daß bei gleicher H_2O_2-Konzentration und sonstigen übereinstimmenden Versuchsbedingungen die Menge umgesetzten Thiosulfats für gleichen H_2O_2-Verbrauch von der $Na_2S_2O_3$-Konzentration, die wir bei unseren Versuchen im Verhältnisse von 5 : 1 variierten, vollständig unabhängig ist, oder

Tabellen 7 und 8.

Anfangskonzentrationen					Endkonzentrationen		$\Delta[H_2O_2]$	$\Delta[Na_2S_2O_3]$	$\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta[Na_2S_2O_3]}$
H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	CH_3COOH	CH_3COONa	MoO_3	H_2O_2	$Na_2S_2O_8$			
Tabelle 7.									
0·00950	0·00517	0·03	0·02	5.10^{-6}	0·000	0·00120	0·00950	0·00397	2·39
0·01094	0·01049				0·000	0·00608	0·01094	0·00441	2·49
0·01035	0·01975				0·000	0·01535	0·01035	0·00440	2·36
0·00950	0·02761				0·000	0·02344	0·00950	0·00447	2·28
0·02132	0·03015	0·06	0·48	24.10^{-5}	0·000	0·02507	0·02132	0·00508	4·2
0·02132	0·05634				0·000	0·05125	0·02132	0·00509	4·2
Tabelle 8.									
0·00550	0·01066	0·24	0·16	5.10^{-5}	0·000	0·00892	0·00550	0·00174	3·16
0·01818	0·01066				0·000	0·00186	0·01818	0·00880	2·06
0·03097	0·01290				0·01096	0·0000	0·02001	0·01290	1·55
0·00965	0·00980	0·03	0·02	5.10^{-6}	0·000	0·00570	0·00965	0·00410	2·35
0·02025	0·00980				0·00595	0·00081	0·01430	0·00899	1·59
0·03047	0·00980				0·01607	0·0000	0·01440	0·00980	1·47

mit anderen Worten, daß, wie die Konstanz der letzten Kolonne beweist, das »Ausbeuteverhältnis« $\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta[Na_2S_2O_3]}$ keine Funktion der $Na_2S_2O_3$-Konzentration ist. Das kann aber unter Zugrundelegung des p. M 459 [S 1417] angegebenen Schemas nur dann der Fall sein, wenn

$$[Na_2S_2O_3]^{q-1} = \text{konstant},$$

was offenbar nur zutreffen kann, wenn $[Na_2S_2O_3]^{q-1} = 1$, d. h. wenn $q-1=0$,

$$q = 1.$$

Die in Rede stehende Reaktion (2) ist demnach bezüglich Thiosulfats erster Ordnung.

In Tabelle 8, in der sich das Umsetzungsverhältnis für jeweils gleiche Konzentrationen $Na_2S_2O_3$, aber verschiedene Konzentrationen H_2O_2 berechnet findet, ist die Konstanz dieses Verhältnisses verschwunden. Gleiche Mengen H_2O_2 gleicher Konzentration bedürfen also in Gegenwart von MoO_3 zu ihrer Reduktion wohl gleiche Mengen $Na_2S_2O_3$ beliebiger Konzentration (Tabelle 7), gleiche Mengen $Na_2S_2O_3$ gleicher Konzentration bedürfen indessen zu ihrer Oxydation verschiedene Mengen H_2O_2 verschiedener Konzentration (Tabelle 8). Die in der letzten Kolonne der Tabelle 8 verzeichneten Zahlen zeigen einen deutlichen Gang, in der Richtung, daß mit steigender H_2O_2-Konzentration das Äquivalentverhältnis $H_2O_2 : Na_2S_2O_3$ sinkt, die von gleichen H_2O_2-Mengen oxydierten $Na_2S_2O_3$-Mengen also ansteigen; an der Hand der p. M 459 [S 1417] aufgestellten Beziehung, die nun die Form

$$\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta[Na_2S_2O_3]} = \frac{\frac{x}{y}+1}{\frac{x}{y}+0{\cdot}125} = \frac{k+[H_2O_2]_m^{p-1}}{k+0{\cdot}125\,[H_2O_2]_m^{p-1}}$$

annimmt, ist dies aber, wie sich durch Diskussion des letztgenannten Ausdruckes leicht ergibt, nur dann möglich, wenn $[H_2O_2]^{p-1}$ mit wachsendem H_2O_2 sinkt, d. h. wenn

$$p-1<0; \quad p<1.$$

Da nun — zwar nicht mit Notwendigkeit, aber mit großer Wahrscheinlichkeit — der Exponent p keine gebrochene und keine negative Zahl sein wird, so folgt, unter dieser Voraussetzung eindeutig,

$$p = 0.$$

Die in Rede stehende Reaktion (2) ist also bezüglich des Wasserstoffsuperoxyds nullter Ordnung; die kinetischen Versuche haben diese Schlußfolgerung bestätigt.

Hiernach lauten die beiden simultanen[1] Differentialgleichungen, die in Gegenwart von Molybdänsäure bei konstanter MoO_3- und $H^{\cdot}$-Konzentration den zeitlichen Verlauf der beiden in einer H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-haltigen Lösung vor sich gehenden Reaktionen (1) und (2) bestimmen:

$$\frac{d(S_4O_6'')}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_x [H_2O_2][Na_2S_2O_3] =$$

$$= k_x [a-x-y]\left[b-x-\frac{y}{8}\right] \quad 1)$$

$$\frac{d(SO_4'')}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_y [Na_2S_2O_3] = k_y\left[b-x-\frac{y}{8}\right] \quad 2)$$

und die das gegenseitige Ausmaß der Tetrathionat- und Sulfatreaktion bestimmende Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_x}{k_y}[a-x-y] = k[a-x-y].$$

Die Integration dieser Differentialgleichung gibt

$$x = a - \frac{ky-1}{k} + C.e^{-ky};$$

die Integrationskonstante C ermittelt sich aus den Anfangsbedingungen $x = 0$, $y = 0$ zu

$$C = -\left(a+\frac{1}{k}\right),$$

[1] Vgl. R. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie, *30* (1899), 593; *35* (1900), 513; *39* (1902), 257.

woraus

$$x = \left(a + \frac{1}{k}\right) \cdot (1 - e^{-ky}) - y$$

folgt oder

$$y = \frac{1}{k} \ln \frac{ak+1}{(a-x-y)k+1} = \frac{2 \cdot 3}{k} \log \frac{ak+1}{(a-x-y)k+1}.$$

Diese Gleichung erlaubt, aus der jeweils vorhandenen H_2O_2-Konzentration $[a-x-y]$ den auf Reaktion (2) entfallenden Anteil y zu berechnen; sie gilt der Voraussetzung nach für den nach obigem unter bestimmten Versuchsbedingungen annähernd erreichbaren Fall der Konstanz der $H^{\cdot}$-Ionen.

Das Gesetz der zeitlichen Abhängigkeit von y resultiert durch Einsetzung der eben erhaltenen Beziehung zwischen x und y in die Differentialgleichung 2), die durch Substitution von x die Form

$$\frac{dy}{dt} = k_y \left[b - \left(a + \frac{1}{k}\right)(1 - e^{-ky}) + \frac{7y}{8} \right]$$

erhält oder

$$\int \frac{dy}{\left(b - a - \frac{k_y}{k_x}\right) + \left(a + \frac{k_y}{k_x}\right) \cdot e^{-\frac{k_x}{k_y} \cdot y} + \frac{7y}{8}} = k_y t + \text{konst.}$$

Die numerische Auswertung dieses Integrals, etwa mit Hilfe eines Näherungsweges, durch Entwicklung der e-Potenz in eine Potenzreihe, würde außerordentlich umständliche Rechenoperationen bedingen und die experimentelle Prüfung der funktionellen Beziehung zwischen y und t und in noch höherem Grade zwischen x und t sehr erschweren; auch die graphische Auswertung, die wir versuchten, ist recht mühselig und undurchsichtig. Die Rechnung läßt sich indessen ohne Einbuße an Beweiskraft wesentlich vereinfachen, wenn man, wie wir es schon gelegentlich früher getan haben (Tabelle 6), die beiden Differentialgleichungen 1) und 2) in ihrer nicht integrierten Gestalt verwendet, unter Einsetzung der zwischen 0 und t vorhandenen mittleren Konzentrationen; dies hat außerdem noch den Vor-

zug, daß wir jede der beiden Konstanten getrennt erhalten. Es wird dann

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{[H_2O_2]_m \cdot [Na_2S_2O_3]_m} = k_x \,(= 1{\cdot}53)$$

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{y}{[Na_2S_2O_3]_m} = k_y .$$

Die erstere Gleichung haben wir bereits verifiziert, die Konstante findet sich jedoch auch in den nachfolgenden Tabellen fast stets berechnet; zum Nachweis des Bestandes der zweiten Gleichung geben wir zunächst die folgenden Zahlenreihen, die den zeitlichen Reaktionsverlauf bei wechselnden H_2O_2- und $Na_2S_2O_3$-Konzentrationen, aber jeweils gleicher MoO_3- und $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration betreffen, und deren Endergebnis teilweise schon an früherer Stelle (Tabelle 7 und 8) diskutiert wurde; in den ersten Kolonnen finden sich die den verschiedenen Zeiten (Minuten) entsprechenden Konzentrationen und Konzentrationsabnahmen von H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$, aus welch letzteren x und y folgen; die Geschwindigkeitskoeffizienten k_x und k_y sind gemäß den vorstehenden Gleichungen aus den ebenfalls verzeichneten Mittelwerten $[Na_2S_2O_3]_m$ und $[H_2O_2]_m$ berechnet und deren durchschnittlicher Mittelwert angeführt, der hier, wie in den übrigen Kolonnen, unter Hinweglassung der ersichtlich abliegenden, beziehungsweise dem allerletzten Reaktionsstadium zugeordneten, geklammerten Zahlen ermittelt wurde. Mit dem hieraus folgenden Geschwindigkeitsquotienten

$$k = \frac{k_x \text{ Mittel}}{k_y \text{ Mittel}}$$

sind dann weiterhin unter $y_{ber.}$ nach der p. M 463 [S 1421] abgeleiteten, unter den genannten Voraussetzungen strengen logarithmischen Formel aus den jeweiligen H_2O_2-Konzentrationen der theoretische Wert von y berechnet.

In der nächsten Kolonne findet sich unter $\left(\frac{y}{4} - x\right)$ die während des Reaktionsablaufes eintretende Konzentrationsveränderung an Gesamtsäure angeführt, die nach Früherem

entgegengesetzt gleich der Konzentrationsänderung an Acetat ist; ihr durchschnittlicher[1] Wert führt unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades von essigsaurem Natrium, wie p. M 456 [S 1414] erörtert, zu der während des Versuches vorhandenen mittleren H·-Ionenkonzentration; der Umstand, daß diese sich trotz gleicher Anfangsbedingungen naturgemäß nicht völlig übereinstimmend ergeben kann, ist bei der Kritik der Versuchsergebnisse wohl zu berücksichtigen.

Hier wie auch im folgenden waren zur experimentellen Festlegung der obwaltenden Beziehungen die Versuchsreihen zu einem größeren Umfange auszudehnen, als dies sonst wohl erforderlich ist; die Konkurrenz zweier Reaktionen, von denen die eine in ihrem Verlauf vorerst noch unbekannt war, die andere unter gewissen Bedingungen leicht sekundären Störungen unterworfen sein kann, und deren Einzelverlauf selbst wieder nur an der Hand von Mittelwerten verfolgt werden konnte, ließ uns in Hinblick auch auf gewisse, bereits geschilderte Schwierigkeiten der Bestimmungsmethoden die Sammlung eines möglichst umfangreichen Zahlenmaterials wünschenswert erscheinen.

[1] Die einwandfreie Berechnung des Durchschnittswertes unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderung der Säure als Funktion der Zeit konnte hier durch die einfachere Berechnung des arithmetischen Mittels aus den Einzelbestimmungen ersetzt werden, da es sich hier bloß um eine Korrekturgröße handelt, die gemäß der Versuchsanordnung die durchschnittliche Konzentration der H·-Ionen nicht wesentlich zu beeinflussen vermag.

Tabelle 9.

$MoO_3 = 5 . 10^{-6}$

$[H\cdot]_m = 3 \cdot 6 . 10^{-5}$

$H_2O_2 = 0 \cdot 00550$
$Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01065$
$CH_3COOH = 0 \cdot 24$
$CH_3COONa = 0 \cdot 16$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}$
0	0·01065	—	0·00550	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·01017	0·00048	0·00435	0·00115	0·00076	0·00039	0·01041	0·00492	1·46	0·0146	0·00075	−0·00020	0·51
7*	0·01000	0·00065	0·00415	0·00135	0·00080	0·00055	0·01032	0·00482	1·58	(0·0111)	0·00089	−0·00035	0·69
10	0·00975	0·00090	0·00357	0·00193	0·00118	0·00075	0·01020	0·00453	1·62	(0·0116)	0·00131	−0·00046	0·64
13*	0·00957	0·00108	0·00280	0·00270	0·00185	0·00085	0·01011	0·00415	1·56	0·0141	0·00186	−0·00039	0·46
18*	0·00925	0·00140	0·00162	0·00388	0·00284	0·00104	0·00995	0·00356	1·63	0·0159	0·00283	−0·00033	0·37
19	0·00925	0·00140	0·00167	0·00383	0·00278	0·00105	0·00995	0·00358	1·55	0·0147	0·00278	−0·00036	0·38
25*	0·00897	0·00168	0·00072	0·00478	0·00349	0·00129	0·00981	0·00311	1·69	0·0142	0·00364	−0·00042	0·40
25	0·00900	0·00165	0·00062	0·00488	0·00368	0·00120	0·00982	0·00306	1·60	0·0150	0·00372	−0·00028	0·33
32*	0·00890	0·00175	0·00035	0·00515	0·00389	0·00126	0·00977	0·00292	(1·38)	(0·0124)	0·00398	−0·00029	0·33
38*	0·00888	0·00177	0·00032	0·00518	0·00390	0·00128	0·00977	0·00291	(1·20)	(0·0105)	0·00399	(−0·00027)	0·32
								Mittel.....	1·58	0·0147		−0·00034	
									$k = 107 \cdot 5$				

Tabelle 10.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01817$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01065$
$CH_3COOH = 0{\cdot}24$
$CH_3COONa = 0{\cdot}16$

$MoO_3 = 5.10^{-6}$
$[H\cdot]_m = 3{\cdot}4.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}$
0	0·01065	—	0·01817	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00935	0·00130	0·01675	0·00142	0·00013	0·00129	0·01000	0·01746	1·48	(0·0260)	0·00052	−0·00118	(9·91)
7*	0·00890	0·00175	0·01575	0·00242	0·00077	0·00165	0·00977	0·01696	1·43	(0·0113)	0·00094	−0·00146	2·15
11	0·00815	5·00250	0·01442	0·00375	0·00144	0·00231	0·00940	0·01629	1·38	(0·0139)	0·00149	−0·00195	1·62
15*	0·00725	0·00340	0·01281	0·00536	0·00224	0·00312	0·00895	0·01549	1·50	0·0169	0·00220	−0·00256	1·40
20	0·00665	0·00400	0·01187	0·00630	0·00263	0·00373	0·00865	0·01502	1·44	0·0152	0·00270	−0·00309	1 41
25*	0·00582	0·00483	0·01020	0·00797	0·00357	0·00440	0·00823	0·01418	1·51	0·0174	0·00354	−0·00351	1·23
35	0·00497	0·00568	0·00840	0·00977	0·00468	0·00509	0·00781	0·01328	1·41	0·0171	0·00478	−0·00392	1·08
50*	0·00387	0·00678	0·00615	0·01202	0·00600	0·00602	0·00726	0·01216	1·37	0·0165	0·00593	−0·00452	1·04
55	0·00365	0·00700	0·00557	0·01260	0·00639	0·00621	0·00715	0·01187	1·33	0·0163	0·00631	−0·00462	0·98
80	0·00270	0·00795	0·00322	0·01495	0·00800	0·00695	0·00667	0·01069	—	0·0150	0·00796	−0·00495	0·87
90*	0·00255	0·00810	0·00225	0·01592	0·00894	0·00698	0·00660	0·01021	—	0·0150	0·00875	−0·00475	0·78
100	0·00230	0·00835	0·00250	0·01567	0·00839	0·00738	0·00647	0·01033	—	(0·0130)	0·00854	−0·00529	0·88
110*	0·00220	0·00845	0·00135	0·01682	0·00958	0·00724	0·00642	0·00976	—	(0·0138)	0·00955	−0·00485	0·76
160*	0·00200	0·00865	0·00017	0·01800	0·01064	0·00736	0·00632	0·00917	—	—	0·01062	−0·00470	0·69
180	0·00185	0·00880	0·00027	0·01790	0·01040	0·00750	0·00625	0·00922	—	—	0·01054	(−0·00490)	0·72
								Mittel	1·42	0·0162		−0·00367	
									$k = 87{\cdot}9$				

Tabelle 11.

$H_2O_2 = 0{\cdot}03185$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01290$
$CH_3COOH = 0{\cdot}24$
$CH_3COONa = 0{\cdot}16$

$MoO_3 = 5.10^{-6}$
$[H\cdot]_m = 3{\cdot}3.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}$
0	0·01290	—	0·03185	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·01050	0·00240	0·02962	0·00223	—	—	0·01170	0·03073	—	—	—	—	—
11	0·00812	0·00478	0·02560	0·00625	0·00168	0·00457	0·01051	0·02872	1·35	0·0145	0·00167	–0·00415	2·72
16	0·00645	0·00645	0·02317	0·00868	0·00255	0·00613	0·00967	0·02751	1·50	0·0165	0·00242	–0·00549	2·41
21	0·00522	0·00768	0·02142	0·01043	0·00314	0·00729	0·00906	0·02663	1·44	0·0165	0·00291	–0·00651	2·22
36	0·00255	0·01035	0·01785	0·01400	0·00417	0·00983	0·00772	0·02485	1·43	0·0150	0·00417	–0·00879	2·26
56	0·00132	0·01158	0·01502	0·01683	0·00600	0·01083	0·00711	0·02343	—	0·0151	0·00527	–0·00933	(2·81)
76	0·00060	0·01230	0·01320	0·01865	0·00725	0·01140	0·00675	0·02252	—	0·0142	0·00610	–0·00959	1·58
								Mittel	1·43	0·0153		–0·00731	

$k = 93{\cdot}5$

Tabelle 12.

$MoO_3 = 5.10^{-6}$
$[H\cdot]_m = 2\cdot8.10^{-5}$

$H_2O_2 = 0\cdot00950$
$Na_2S_2O_3 = 0\cdot00517$
$CH_3COOH = 0\cdot03$
$CH_3COONa = 0\cdot02$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}$
0	0·00517	—	0·00950	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00490	0·00027	0·00922	0·00028	0·00001	0·00027	0·00503	0·00936	(1·91)	—	0·00001	–0·00027	—
5*	0·00477	0·00040	0·00905	0·00045	0·00006	0·00039	0·00497	0·00927	1·69	—	0·00002	–0·00037	6·5
8	0·00447	0·00070	0·00867	0·00083	0·00015	0·00068	0·00482	0·00908	1·70	—	0·00039	–0·00064	4·1
10*	0·00440	0·00077	0·00847	0·00103	0·00029	0·00074	0·00478	0·00898	1·73	—	0·00050	–0·00067	2·5
14	0·00402	0·00115	0·00745	0·00205	0·00103	0·00102	0·00459	0·00847	1·85	0·0160	0·00102	–0·00076	1·0
24	0·00352	0·00165	0·00652	0·00298	0·00152	0·00146	0·00434	0·00801	1·75	0·0146	0·00159	–0·00108	0·96
30*	0·00320	0·00197	0·00565	0·00385	0·00215	0·00170	0·00418	0·00757	1·79	0·0172	0·00209	–0·00116	0·80
50	0·00270	0·00247	0·00435	0·00515	0·00306	0·00209	0·00393	0·00692	1·53	0·0156	0·00291	–0·00133	0·68
50*	0·00250	0·00267	0·00430	0·00520	0·00289	0·00231	0·00383	0·00690	1·75	0·0151	0·00295	–0·00159	(0·80)
60	0·00230	0·00287	0·00342	0·00608	0·00367	0·00241	0·00373	0·00646	1·67	0·0163	0·00355	–0·00149	0·66
70*	0·00197	0·00320	0·00242	0·00708	0·00443	0·00265	0·00357	0·00596	1·78	0·0178	0·00432	–0·00155	0·60
80	0·00190	0·00327	0·00255	0·00695	0·00420	0·00275	0·00353	0·00602	1·62	0·0149	0·00426	–0·00170	0·65
90*	0·00165	0·00352	0·00170	0·00780	0·00489	0·00291	0·00341	0·00560	1·70	0·0159	0·00500	–0·00169	0·59
110*	0·00142	0·00375	0·00077	0·00873	0·00569	0·00304	0·00329	0·00523	1·61	0·0155	0·00579	–0·00162	0·53
120	0·00147	0·00370	0·00047	0·00903	0·00609	0·00294	0·00332	0·00498	1·48	0·0153	0·00607	–0·00144	0·48
150*	0·00122	0·00395	0·00010	0·00940	0·00623	0·00317	0·00318	0·00480	(1·39)	(0·0131)	0·00646	(–0·00162)	0·51
								Mittel	1·69	0·0160		–0·00116	
									$k = 105\cdot5$				

Tabelle 13.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01095$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01050$
$CH_3COOH = 0{\cdot}03$
$CH_3COONa = 0{\cdot}02$

$MoO_3 = 5.10^{-6}$
$[H\cdot]_m = 2{\cdot}7.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}$
0	0·01050	—	0·01095	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	0·00885	0·00165	0·00832	0·00263	0·00112	0·00151	0·00967	0·00963	1·82	(0·0129)	0·00129	-0·00123	1·35
22	0·00740	0·00310	0·00530	0·00565	0·00292	0·00273	0·00895	0·00812	1·71	0·0148	0·00305	-0·00200	0·97
36	0·00672	0·00378	0·00295	0·00800	0·00482	0·00318	0·00861	0·00695	1·48	0·0156	0·00475	-0·00198	0·66
44	0·00640	0·00410	0·00175	0·00920	0·00583	0·00337	0·00845	0·00635	1·43	0·0157	0·00563	-0·00191	0·58
52	0·00620	0·00430	0·00127	0·00968	0·00616	0·00352	0·00835	0·00611	(1·33)	0·0142	0·00602	-0·00198	0·57
59	0·00607	0·00443	0·00065	0·01030	0·00671	0·00359	0·00828	0·00580	(1·27)	(0·0138)	0·00661	-0·00191	0·54
66	0·00607	0·00443	0·00060	0·01035	0·00677	0·00358	0·00828	0·00577	—		0·00665	(-0·00189)	0·53
								Mittel.....	1·61	0·0151		-0·00183	
									$k = 107{\cdot}0$				

Tabelle 14.

$MoO_3 = 5 \cdot 10^{-6}$
$[H\cdot]_m = 2 \cdot 9 . 10^{-5}$

$H_2O_2 = 0 \cdot 01037$
$Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01977$
$CH_3COOH = 0 \cdot 03$
$CH_3COONa = 0 \cdot 02$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01977	—	0·01037	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·01940	0·00037	0·00935	0·00102	0·00074	0·00028	0·01958	0·00986	—	0·0189	—0·00010
2*	0·01947	0·00030	0·00957	0·00080	0·00057	0·00023	0·01962	0·00997	—	0·0145	—0·00009
15	0·01697	0·00280	0·00342	0·00695	0·00474	0·00221	0·01837	0·00689	(1·16)	0·0173	—0·00103
15*	0·01697	0·00280	0·00432	0·00605	0·00371	0·00234	0·01837	0·00734	(1·16)	0·0135	—0·00142
48	0·01530	0·00447	0·00027	0·01010	0·00643	0·00367	0·01753	0·00534	—	—	—0·00207
								Mittel.....	—	0·0160	—0·00094

Tabelle 15.

$MoO_3 = 5.10^{-6}$
$[H\cdot]_m = 2 \cdot 7.10^{-5}$

$H_2O_2 = 0 \cdot 00950$
$Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 02760$
$CH_3COOH = 0 \cdot 03$
$CH_3COONa = 0 \cdot 02$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·02760	—	0·00950	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·02660	0·00100	0·00855	0·00095	0·00006	0·00089	0·02710	0·00902	1·82	—	0·00046	—0·00088
7	0·02512	0·00248	0·00450	0·00500	0·00288	0·00212	0·02636	0·00700	1·64	0·0156	0·00290	—0·00135
11	0·02407	0·00353	0·00190	0·00760	0·00465	0·00295	0·02583	0·00570	1·82	0·0163	0·00482	—0·00179
18	0·02350	0·00410	0·00087	0·00863	0·00516	0·00347	0·02555	0·00518	1·46	(0·0112)	0·00582	—0·00218
30	0·02345	0·00415	5·00040	0·00910	0·00565	0·00345	0·02552	0·00495	(1·06)	—	0·00617	—0·00204
								Mittel.....	1·68	0·0159		—0·00165
									$k = 105 \cdot 5$			

Tabelle 16.

$MoO_3 = 10^{-5}$ $H_2O_2 = 0{\cdot}01070$ $CH_3COOH = 0{\cdot}03$
$[H\cdot]_m = 3{\cdot}0.10^{-5}$ $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01032$ $CH_3COONa = 0{\cdot}02$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}$	$\frac{\frac{x}{y}}{[H_2O_2]_m}$
0	0·01032	—	0·01070	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00972	0·00060	0·01000	0·00070	—	—	0·01002	0·01035	—	—	—	—	—	—
8	0·00892	0·00140	0·00712	0·00358	0·00249	0·00109	0·00962	0·00891	1·79	0·0324	0·00242	−0·00047	0·44	49·5
11*	0·00870	0·00162	0·00675	0·00395	0·00266	0·00129	0·00951	0·00872	1·41	0·0254	0·00273	−0·00065	0·49	56·5
13	0·00825	0·00207	0·00475	0·00595	0·00443	0·00152	0·00928	0·00772	1·74	0·0360	0·00423	−0·00040	0·34	44·0
17*	0·00795	0·00237	0·00460	0·00610	0·00426	0·00184	0·00913	0·00765	1·55	0·0275	0·00436	−0·00078	0·43	56·2
19	0·00775	0·00257	0·00247	0·00723	0·00532	0·00191	0·00903	0·00658	1·69	0·0310	0·00618	−0·00047	0·36	54·7
23*	0·00755	0·00277	0·00190	0·00880	0·00689	0·00191	0·00893	0·00630	1·48	0·0336	0·00675	−0·00019	0·28	44·5
25	0·00737	0·00295	0·00087	0·00983	0·00786	0·00197	0·00884	0·00578	1·64	0·0356	0·00765	−0·00001	0·25	43·5
29*	0·00725	0·00307	0·00065	0·01005	0·00798	0·00207	0·00878	0·00567	1·44	0·0314	0·00784	−0·00008	0·26	46·0
31	0·00725	0·00307	0·00005	0·01065	0·00866	0·00199	0·00878	0·00537	(1·37)	0·0319	0·00847	+0·00017	0·21	—
34*	0·00722	0·00310	0·00010	0·01060	0·00857	0·00203	0·00877	0·00540	(1·26)	0·0288	0·00840	(+0·00011)	0·24	—
								Mittel	1·59	0·0314		−0·00032		48·2
									$k = 50{\cdot}6$					

Tabelle 17.

$MoO_3 = 10^{-5}$ $H_2O_2 = 0{\cdot}01935$ $CH_3COOH = 0{\cdot}06$

$[H\cdot]_m = 3{\cdot}0.10^{-5}$ $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01085$ $CH_3COONa = 0{\cdot}04$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	$y_{ber.}$	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}$	$\frac{\frac{x}{y}}{[H_2O_2]_m}$
0	0·01085	—	0·01935	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00982	0·00103	0·01785	0·00150	0·00053	0·00097	0·01023	0·01860	1·69	(0·0171)	0·00088	−0·00083	1·84	(99·0)
5*	0·00962	0·00123	0·01685	0·00250	0·00145	0·00105	0·01023	0·01810	(1·13)	0·0284	0·00138	−0·00069	0·73	40·4
8	0·00860	0·00225	0·01477	0·00458	0·00266	0·00192	0·00972	0·01706	1·45	0·0342	0·00260	−0·00126	0·73	41·7
10*	0·00847	0·00238	0·01425	0·00510	0·00311	0·00199	0·00966	0·01680	1·23	0·0312	0·00294	−0·00121	0·64	38·1
13	0·00755	0·00330	0·01220	0·00715	0·00440	0·00275	0·00920	0·01577	1·46	0·0368	0·00433	−0·00165	0·63	40·0
15*	0·00750	0·00335	0·01192	0·00743	0·00466	0·00277	0·00917	0·01563	1·29	0·0339	0·00449	−0·00161	0·60	38·4
19	0·00665	0·00420	0·00982	0·00953	0·00609	0·00344	0·00875	0·01458	1·42	0·0366	0·00600	−0·00192	0·57	39·1
25*	0·00617	0·00468	0·00802	0·01133	0·00760	0·00373	0·00851	0·01368	1·28	0·0358	0·00723	−0·00183	0·49	35·9
30	0·00557	0·00528	0·00652	0·01283	0·00863	0·00420	0·00821	0·01293	1·32	0·0350	0·00840	−0·00204	0·49	38·8
40*	0·00505	0·00580	0·00430	0·01505	0·01057	0·00448	0·00795	0·01182	(1·24)	0·0333	0·01030	−0·00184	0·42	35·5
45	0·00455	0·00630	0·00257	0·01678	0·01198	0·00480	0·00770	0·01096	(1·27)	0·0346	0·01178	−0·00181	0·40	36·6
50*	0·00452	0·00633	0·00237	0·01698	0·01217	0·00481	0·00768	0·01086	(1·15)	0·0316	0·01200	−0·00177	0·35	32·2
60	0·00415	0·00670	0·00042	0·01893	0·01398	0·00495	0·00750	0·00988	(1·12)	0·0311	0·01371	−0·00146	0·35	35·5
65*	0·00415	0·00670	0·00040	0·01895	0·01400	0·00495	0·00750	0·00987	—	—	0·01390	(−0·00145)	0·35	(35·5)
70	0·00410	0·00675	0·00022	0·01913	0·01415	0·00498	0·00747	0·00978	—	—	0·01400	(−0·00144)	0·35	(35·9)
								Mittel	1·39	0·0335		−0·00153		37·7
									$k = 41{\cdot}5$					

Tabelle 18.

$MoO_3 = 3.10^{-6}$
$[H^{\cdot}]_m = 36.10^{-5}$

$H_2O_2 = 0{\cdot}01225$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01095$
$CH_3COOH = 0{\cdot}50$
$CH_3COONa = 0{\cdot}03$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}$	$\frac{\frac{x}{y}}{[H_2O_2]_m}$
0	0·01095	—	0·01225	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·01020	0·00075	0·01000	0·00225	0·00172	0·00053	0·01057	0·01112	1·50	(0·0545)	0·00173	−0·00010	0·31	27·7
7	0·00935	0·00160	0·00657	0·00568	0·00466	0·00102	0·01015	0·00941	1·53	0·0656	0·00461	+0·00014	0·22	23·3
12	0·00855	0·00240	0·00280	0·00945	0·00805	0·00140	0·00975	0·00752	1·59	0·0689	0·00806	+0·00061	0·17	23·2
17	0·00810	0·00285	0·00075	0·01150	0·00989	0·00161	0·00952	0·00650	1·53	0·0611	0·00996	+0·00086	0·16	25·0
22	0·00802	0·00293	0·00025	0·01200	0·01038	0·00162	0·00948	0·00625	(1·24)	(0·0497)	0·01052	+0·00097	0·16	25·0
27	0·00800	0·00295	0·00020	0·01205	0·01040	0·00165	0·00947	0·00622	—	(0·0407)	0·01055	(+0·00095)	0·16	(25·5)
												+0·00054		24·8
								Mittel	1·56	0·0652				
									$k = 24{\cdot}0$					

Tabelle 19.

$MoO_3 = 3.10^{-6}$
$[H\cdot]_m = 34.10^{-5}$

$H_2O_2 = 0{\cdot}02457$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01095$
$CH_3COOH = 0{\cdot}50$
$CH_3COONa = 0{\cdot}03$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}$	$\frac{\frac{x}{y}}{[H_2O_2]_m}$
0	0·01095	—	0·02457	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0·00855	0·00240	0·01870	0·00587	0·00397	0·00190	0·00975	0·02163	1·50	0·0681	0·00392	−0·00091	0·48	22·0
14	0·00640	0·00455	0·01287	0·01170	0·00816	0·00354	0·00867	0·01872	1·56	0·0673	0·00821	−0·00150	0·44	23·2
21	0·00527	0·00568	0·00895	0·01562	0·01135	0·00427	0·00811	0·01676	1·50	0·0667	0·01137	−0·00143	0·38	23·0
30	0·00432	0·00663	0·00517	0·01940	0·01460	0·00480	0·00763	0·01487	1·41	0·0639	0·01463	−0·00215	0·33	22·2
38	0·00377	0·00718	0·00332	0·02125	0·01608	0·00517	0·00736	0·01394	(1·33)	(0·0575)	0·01635	−0·00115	0·32	23·1
45	0·00342	0·00753	0·00100	0·02357	0·01833	0·00524	0·00718	0·01278	(1·27)	(0·0567)	0·01855	−0·00066	0·29	23·0
60	0·00332	0·00763	0·00035	0·02422	0·01895	0·00527	0·00713	0·01246	—	—	0·01930	−0·00053	0·28	22·4
								Mittel	1·49	0·0665		−0·00119		22·7
									$k = 22{\cdot}4$					

Die in vorstehenden Tabellen enthaltenen Resultate sind in nachfolgender Zusammenstellung (Tabelle 20) vereinigt.

Tabelle 20.

Tab. Nr.	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	[H·] rund	MoO_3	k_y	k_x	k
9	0·00550	0·01065			0·0147	1·58	107·5
10	0·01817	0·01065			0·0162	1·42	87·9
11	0·03185	0·01290			0·0153	1·43	93·5
12	0·00950	0·00517		5.10^{-6}	0·0160	1·69	105·5
13	0·01095	0·01050	3.10^{-5}		0·0151	1·61	107·0
14	0·01037	0·01977			0·0160	—	—
15	0·00950	0·02760			0·0159	1·68	105·5
				Mittel	**0·0156**	**1·57**	**101·1**
16	0·01070	0·01032			0·0314	1·59	50·6
				1.10^{-5}			
17	0·01935	0·01085			0·0335	1·39	41·5
				Mittel	**0·0324**	**1·49**	**46·0**
18	0·01225				0·0652	1·56	24·0
		0·01095	35.10^{-5}	3.10^{-6}			
19	0·02457				0·0665	1·49	22·4
				Mittel	**0·0658**	**1·53**	**23·2**
				Gesamtmittel		**1·54**	

Man erkennt, daß sich k_y sowohl innerhalb jeder Versuchsreihe als auch, was wesentlicher erscheint, bei wechselnder Anfangskonzentration, die für H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ etwa im Verhältnis von je 1 : 6 variiert wurde, als so gut konstant erweist,

als es bei Zugrundelegung einerseits von Mittelwerten, andrerseits von Differenzbestimmungen nur zu erwarten steht; die aus dem Umsetzungsverhältnisse gezogenen Schlüsse finden sich also durch Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Reaktion bestens bestätigt. Der durch MoO_3 — katalytisch — zu Sulfat abgelenkte Bruchteil der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat verläuft mithin nach der monomolekularen Gleichung

$$\frac{dy}{dt} = k_y \left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8} \right].$$

[$(Na_2S_2O_3)$ ist die Anfangskonzentration an Thiosulfat] oder — losgelöst von der sie begleitenden Tetrathionatreaktion —

$$\frac{dy}{dt} = k_y \left[(Na_2S_2O_3) - \frac{y}{8} \right];$$

sie ist gänzlich unabhängig von der H_2O_2-Konzentration.

Daß sich parallel zu Sulfat Tetrathionat in normaler Weise bildet, beweist die Konstanz und der numerische Betrag von k_x, der — unabhängig von wechselnden Versuchsbedingungen — insbesondere im Durchschnitt mit der von dem einen von uns für die reine Tetrathionatbildung ermittelten Konstante vorzüglich übereinstimmt. Daß mitunter einzelne Werte beider Konstanten Schwankungen unterworfen sind, und daß insbesondere in der zweiten Hälfte des Reaktionsverlaufes, wo die Zahlenwerte aus dem Mittel bereits erheblich auseinanderliegender Konzentrationen gebildet sind und häufig bereits 80 bis 90% des überhaupt verfügbaren Wasserstoffsuperoxyds umgesetzt sind, ein abnehmender Gang deutlich wird, erscheint weiter nicht bemerkenswert; hierbei ist k_x gegen durch die Rechnungsart bedingte Ungenauigkeiten ersichtlicherweise empfindlicher als k_y, und dies drückt sich auch in den einzelnen Zahlenwerten deutlich aus.

Ein weiterer Beweis für die in der Konstanz von k_x und k_y gelegenen Gesetzmäßigkeiten ist die größtenteils sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen und theoretisch berechneten, auf Sulfat entfallenden

Reaktionsanteilen y. Die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit der Sulfatbildung von der H_2O_2-Konzentration spiegelt sich ferner auch in dem Verhältnisse $\frac{x}{y}$ wider; dieses Verhältnis nimmt mit fortschreitender Reaktion ab, entsprechend der relativen Verlangsamung der Tetrathionatbildung mit sinkendem H_2O_2-Gehalt; die Geschwindigkeit der Sulfatbildung bleibt ja von dieser Konzentrationsabnahme gänzlich unberührt. Hingegen muß $\frac{x}{\overline{[H_2O_2]_m}}$ vom Reaktionsfortschritt annähernd unabhängig sein, was auch tatsächlich der Fall ist; in einzelnen Versuchsreihen, in denen diese Beziehungen besonders deutlich zutage treten, finden sich die betreffenden Verhältnisse berechnet; die Konstanz des letzteren Ausdruckes ist natürlich gleichbedeutend mit der Konstanz von $k = \frac{k_x}{k_y}$ auch in den Einzelwerten.

II. Abhängigkeit von der MoO_3-Konzentration.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der MoO_3-Konzentration ist teilweise schon aus den vorstehenden Untersuchungen zu ersehen. Wir ergänzen dieselben durch die nachfolgenden Versuchsreihen, bei denen nur mehr jeweils auf möglichste Gleichheit der H'-Ionenkonzentration zu achten war. Die Berechnung geschah in gleicher Weise wie vorhin, so daß auch aus diesen Tabellen die erörterten kinetischen Gesetze der Sulfatbildung deutlich hervorgehen. Nur in einem Punkte zeigte sich bei verschiedentlicher Variierung der Versuchsbedingungen eine Unregelmäßigkeit, indem bei besonders geringer H'-Ionenkonzentration ($< 4.10^{-6}$) und relativ großer MoO_3-Konzentration[1] k_x, unter Beibehaltung seiner Konstanz während des Reaktionsablaufes, seinem numerischen Betrage nach mit steigendem MoO_3-Gehalt zunahm. Daß es sich hier bloß um eine sekundäre Erscheinung handelt, geht

[1] Also nur bei raschem Reaktionsverlauf, der sich der Grenze der zeitlichen Verfolgbarkeit nähert.

schon aus dem Umstande hervor, daß dieselbe bereits durch unbedeutende Steigerung der $H^{\cdot}$-Konzentration (z. B. auf etwa 5.10^{-6}) gänzlich zum Verschwinden gebracht werden kann; wir haben aus diesem Grunde diese Angelegenheit, um von unserem Arbeitsziel nicht allzu sehr abzuschwenken, nicht weiter verfolgt, zumal die Erscheinung nicht durchaus reproduzierbar ist und eine Störung der parallelen Sulfatreaktion hiermit in keiner Weise verknüpft ist; dies beweist der Zahlenwert von k_y, der sich den übrigen Resultaten sehr gut einfügt, sowie die unverminderte Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den aus dem Verhältnisse beider Geschwindigkeitskoeffizienten berechneten y-Werten.

Wir teilen zunächst jene Versuchsgruppen mit, bei denen der MoO_3-Gehalt bei sonst unveränderten Anfangsbedingungen variiert wurde; diese Anfangsbedingungen sind:

Tabelle	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$
21	0·01887	0·01197
22—26	0·02187	0·01257
27—33	0·02128—0·02060	0·00892—0·01000
34—35	0·02172	0·02052

CH_3COOH	CH_3COONa	$[H^{\cdot}]$
0·03	0·24	
0·0608	0·48	$0·3 —0·37.10^{-5}$
0·03	0·15	$0·41—0·55.10^{-5}$
0·50	0·06	$14·6—15·6.10^{-5}$.

Tabelle 21.

$MoO_3 = 3.10^{-5}$ $[H\cdot]_m = 0\cdot3.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_8$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_8]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{\frac{x}{y}}{[H_2O_2]_m}$
0	0·01197	—	0·01887	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·01080	0·00117	0·01655	0·00232	0·00132	0·00100	0·01138	0·01771	1·65	0·0386	0·00137	–0·00056	43·9
5*	0·01017	0·00180	0·01487	0·00400	0·00251	0·00149	0·01107	0·01687	1·60	0·0454	0·00241	–0·00086	35·6
10*	0·00880	0·00317	0·01182	0·00705	0·00444	0·00261	0·01038	0·01534	1·64	0·0428	0·00442	–0·00150	38·4
12	0·00842	0·00355	0·01060	0·00827	0·00540	0·00287	0·01019	0·01473	1·60	0·0442	0·00525	–0·00152	36·2
15*	0·00777	0·00420	0·00920	0·00967	0·00624	0·00343	0·00987	0·01403	1·65	0·0422	0·00627	–0·00187	39·1
20	0·00710	0·00487	0·00735	0·01152	0·00759	0·00393	0·00953	0·01311	1·57	0·0396	0·00765	–0·00204	39·6
25*	0·00637	0·00560	0·00507	0·01380	0·00937	0·00443	0·00917	0·01197	1·62	0·0409	0·00950	–0·00209	39·6
30	0·00587	0·00610	0·00377	0·01510	0·01030	0·00480	0·00892	0·01082	1·66	0·0386	0·01060	–0·00223	43·2
35*	0·00550	0·00647	0·00215	0·01672	0·01172	0·00500	0·00873	0·01001	1·63	0·0385	0·01205	–0·00207	42·9
45	0·00497	0·00700	0·00080	0·01807	0·01268	0·00539	0·00847	0·00983	1·44	(0·0332)	0·01335	–0·00222	43·3
50*	0·00495	0·00702	0·00055	0·01832	0·01294	0·00538	0·00846	0·00971	(1·31)	(0·0306)	0·01355	–0·00215	43·0
55	0·00477	0·00720	0·00025	0·01862	0·01308	0·00554	0·00837	0·00956	(1·26)	(0·0284)	0·01385	(–0·00227)	(44·4)
60*	0·00487	0·00710	0·00040	0·01847	0·01299	0·00548	0·00842	0·00963	—	—	0·01370	(–0·00223)	(43·2)
70*	0·00482	0·00715	0·00020	0·01867	0·01319	0·00548	0·00839	0·00953	—	—	0·01393	(–0·00219)	(44·3)
75	0·00475	0·00722	0·00020	0·01867	0·01312	0·00555	0·00836	0·00953	—	—	0·01393	(–0·00227)	(44·5)
								Mittel	1·60	0·0412		–0·00174	40·4
									$k = 39·0$				

Tabelle 22.

$MoO_3 = 3.10^{-5}$ $[H\cdot]_m = 0{\cdot}34.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{\frac{x}{y}}{[H_2O_2]_m}$
0	0·01257	—	0·02187	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·01155	0·00102	0·02030	0·00157	0·00063	0·00094	0·01206	0·02108	(1·85)	—	0·00087	-0·00078	(70·9)
5*	0·01045	0·00212	0·01770	0·00417	0·00234	0·00183	0·01151	0·01978	1·61	0·0407	0·00238	-0·00125	39·7
7	0·00970	0·00287	0·01615	0·00572	0·00325	0·00247	0·01113	0·01901	1·67	0·0417	0·00332	-0·00166	38·5
10*	0·00877	0·00380	0·01352	0·00835	0·00520	0·00315	0·01067	0·01769	1·67	0·0488	0·00514	-0·00185	34·3
12	0·00827	0·00430	0·01247	0·00940	0·00582	0·00358	0·01042	0·01717	1·67	0·0485	0·00578	-0·00213	35·9
14*	0·00747	0·00510	0·01065	0·01122	0·00700	0·00422	0·00997	0·01626	1·86	0·0502	0·00715	-0·00247	37·1
17	0·00715	0·00542	0·00990	0·01197	0·00748	0·00449	0·00986	0·01588	1·69	0·0445	0·00762	-0·00262	37·8
20*	0·00650	0·00607	0·00800	0·01387	0·00890	0·00497	0·00953	0·01493	1·75	0·0467	0·00903	-0·00275	37·6
25	0·00577	0·00680	0·00622	0·01565	0·01010	0·00555	0·00917	0·01404	1·73	0·0441	0·01000	-0·00303	38·4
30*	0·00517	0·00740	0·00417	0·01770	0·01179	0·00591	0·00887	0·01302	1·71	0·0443	0·01270	-0·00296	38·6
40	0·00437	0·00820	0·00155	0·02032	0·01382	0·00650	0·00847	0·01171	1·62	(0·0408)	0·01450	-0·00305	37·1
45*	0·00407	0·00850	0·00057	0·02130	0·01460	0·00670	0·00832	0·01122	1·60	(0·0390)	0·01550	-0·00305	40·9
55	0·00392	0·00865	0·00020	0·02167	0·01490	0·00677	0·00824	0·01103	(1·34)	(0·0329)	0·01580	(-0·00305)	(41·2)
								Mittel	1·71	0·0466		-0·00230	37·8
									$k = 36{\cdot}70$				

Tabelle 23.

$MoO_3 = 6.10^{-5}$ $[H^+]_m = 0{\cdot}35.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{\frac{x}{y}}{[H_2O_2]_m}$
0	0·01257	—	0·02187	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0·01170	0·00087	0·01995	0·00192	0·00119	0·00073	0·01213	0·02096	(2·87)	0·0980	0·00135	−0·00044	—
2*	0·01135	0·00122	0·01862	0·00325	0·00232	0·00093	0·01196	0·02024	1·92	0·0970	0·00234	−0·00035	19·9
6	0·00952	0·00305	0·01312	0·00875	0·00650	0·00225	0·01104	0·01749	1·94	0·0982	0·00645	−0·00063	19·8
7*	0·00930	0·00327	0·01230	0·00957	0·00720	0·00237	0·01093	0·01708	1·82	0·0943	0·00706	−0·00057	19·3
10	0·00807	0·00450	0·00835	0·01352	0·01035	0·00317	0·01032	0·01511	2·03	0·1002	0·01030	−0·00058	20·3
11*	0·00790	0·00467	0·00775	0·01412	0·01081	0·00331	0·01023	0·01481	1·98	0·0960	0·01077	−0·00061	20·6
14	0·00700	0·00557	0·00462	0·01725	0·01338	0·00387	0·00978	0·01324	2·18	0·0978	0·01360	−0·00053	21·9
16*	0·00680	0·00577	0·00377	0·01810	0·01401	0·00409	0·00968	0·01282	2·06	0·0906	0·01435	−0·00059	22·7
18	0·00630	0·00627	0·00180	0·02007	0·01580	0·00427	0·00943	0·01183	2·12	0·0930	0·01620	−0·00032	22·9
20*	0·00607	0·00650	0·00095	0·02092	0·01650	0·00442	0·00932	0·01141	2·08	0·0886	0·01705	−0·00030	23·5
22	0·00582	0·00675	0·00030	0·02157	0·01699	0·00458	0·00919	0·01108	1·92	(0·0841)	0·01770	(−0·00034)	(24·3)
								Mittel	2·00	0·0953		−0·00049	21·2
									$k = 21{\cdot}0$				

Tabelle 24.

$MoO_3 = 12.10^{-5}$ $[H\cdot]_m = 0{\cdot}36.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{\frac{x}{y}}{[H_2O_2]_m}$
0	0·01257	—	0·02187	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0·01155	0·00102	0·01825	0·00362	0·00297	0·00065	0·01206	0·02006	2·68	0·246	0·00289	+0·00009	11·0
2*	0·01090	0·00167	0·01392	0·00795	0·00718	0·00077	0·01173	0·01789	(1·84)	(0·306)	0·00650	+0·00102	(6·0)
6	0·00875	0·00382	0·00700	0·01487	0·01260	0·00227	0·01066	0·01443	2·46	0·197	0·01260	+0·00088	12·4
8*	0·00772	0·00485	0·00250	0·01937	0·01660	0·00277	0·01014	0·01218	2·80	0·204	0·01680	+0·00138	13·7
11	0·00720	0·00537	0·00030	0·02157	0·01850	0·00307	0·00988	0·01108	2·56	(0·171)	0·01895	(+0·00155)	—
12*	0·00710	0·00547	0·00015	0·02172	0·01870	0·00302	0·00983	0·01101	2·32	(0·159)	—	(+0·00165)	—
									Mittel				
									2·56	0·201[1]		+0·00084	12·4
									$k = 12{\cdot}7$				

[1] Eine Zeitdifferenz von nur wenigen Sekunden fügt die erste Bestimmung diesem Mittelwert ein.

Tabelle 25.

$MoO_3 = 24 \cdot 10^{-5}$ $[H\cdot]_m = 0 \cdot 37 \cdot 10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01257	—	0·02187	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0·01120	0·00137	0·01447	0·00740	0·00688	0·00052	0·01188	0·01817	2·42	(0·580)	0·00680	+0·00120
2*	0·01067	0·00190	0·01242	0·00945	0·00864	0·00081	0·01162	0·01714	2·03	0·372	0·00840	+0·00135
5	0·00835	0·00422	0·00135	0·02052	0·01860	0·00192	0·01046	0·01161	3·17	0·356	0·01890	+0·00273
7*	0·00805	0·00452	0·00005	0·02182	0·01978	0·00204	0·01031	0·01096	2·58	(0·274)	0·01980	+0·00290
9	0·00800	0·00457	0·00010	0·02177	0·01967	0·00210	0·01028	0·01098	2·07	(0·212)	—	(+0·00282)
								Mittel	2·45	0·364		+0·00204
									$k = 6 \cdot 7$			

Tabelle 26.

$MoO_3 = 48.10^{-5}$ $[H\cdot]_m = 0{\cdot}37.10^{-6}$

l	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01257	—	0·02187	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0·01007	0·00250	0·00810	0·01377	0·01288	0·00089	0·01132	0·01498	5·25	1·13	0·01265	+0·00233
2*	0·00895	0·00362	0·00105	0·02082	0·01965	0·00117	0·01076	0·01146	4·75	0·912	0·01950	+0·00374
6	0·00860	0·00397	0·00010	0·02177	0·02040	0·00137	0·01058	0·01098	—	—	—	+0·00373
								Mittel	5·0	0·91[1]		+0·00327
									$k = 5{\cdot}5$			

[1] Wir wählen den zuverlässigeren zweiten Wert, mit dem der erste bei einer Zeitunsicherheit von nur wenigen Sekunden zusammenfallen würde.

Tabelle 27.

$MoO_3 = 1.10^{-5}$. $[H^{\cdot}]_m = 0{\cdot}41.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}\cdot[H_2O_2]_m$
0	0·01000	—	0·02128	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·00928	0·00072	—	—	—	—	0·00964	—	—	—	—	—	—
5	0·00848	0·00152	0·01906	0·00202	0·00057	0·00145	0·00924	0·02037	1·55	(0·0108)	—	−0·00141	—
8	0·00768	0·00232	0·01832	0·00296	0·00073	0·00223	0·00884	0·01980	1·60	(0·0103)	—	−0·00205	—
13	0·00672	0·00328	0·01644	0·00484	0·00178	0·00306	0·00836	0·01886	1·50	0·0164	0·00183	−0·00262	91·2
19	0·00566	0·00434	0·01454	0·00674	0·00274	0·00400	0·00783	0·01791	1·50	0·0184	0·00263	-0·00332	82
23	0·00528	0·00472	0·01430	0·00698	0·00258	0·00490	0·00764	0·01779	1·57	0·0147	0·00272	−0·00426	106
30	0·00440	0·00560	0·01228	0·00900	0·00384	0·00512	0·00720	0·01678	1·42	0·0180	0·00393	−0·00416	79·5
39	0·00376	0·00624	0·01084	0·01044	0·00485	0·00559	0·00688	0·01606	(1·31)	0·0180	0·00462	−0·00438	72
51	0·00302	0·00698	0·00960	0·01168	0·00537	0·00631	0·00651	0·01544	(1·23)	0·0161	0·00500	−0·00497	77
65	0·00242	0·00758	0·00776	0·01352	0·00680	0·00672	0·00621	0·01452	(1·14)	0·0168	0·00603	−0·00502	(68)
78	0·00198	0·00802	0·00720	0·01408	0·00692	0·00716	0·00599	0·01424	(1·07)	(0·0148)	0·00636	(−0·00543)	(72)
								Mittel	1·52	0·0170		−0·00358	85
									$k = 89{\cdot}5$				

Tabelle 28.

$MoO_3 = 2.10^{-5}$ $\quad [H\cdot]_m = 0{\cdot}45.10^{-5}$

l	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{\frac{x}{y}}{[H_2O_2]_m}$
0	0·00896	—	0·02088	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0·00740	0·00156	0·01788	0·00300	0·00164	0·00136	0·00818	0·01938	1·43	0·0344	0·00184	–0·00095	(43)
9	0·00682	0·00214	0·01630	0·00458	0·00278	0·00180	0·00789	0·01859	1·35	0·0394	0·00285	–0·00111	34·8
13	0·00616	0·00280	0·01456	0·00632	0·00402	0·00230	0·00756	0·01772	1·31	0·0410	0·00400	–0·00130	32·3
14*	0·00615	0·00281	0·01385	0·00703	0·00482	0·00221	0·00755	0·01736	1·20	0·0457	0·00449	–0·00101	26·5
16	0·01564	0·00332	0·01324	0·00764	0·00492	0·00372	0·00730	0·01706	1·86	0·0422	0·00491	–0·00149	(44·3)
20*	0·00532	0·00364	0·01153	0·00935	0·00650	0·00285	0·00714	0·01620	1·23	0·0456	0·00613	–0·00123	27·1
21	0·00496	0·00400	0·01164	0·00924	0·00598	0·00326	0·00696	0·01626	1·37	0·0408	0·00605	–0·00177	33·5
25	0·00456	0·00440	0·01028	0·01060	0·00707	0·00353	0·00676	0·01558	1·34	0·0418	0·00708	–0·00176	32·1
27*	0·00456	0·00440	0·00957	0·01131	0·00788	0·00343	0·00676	0·01522	1·23	0·0430	0·00760	–0·00146	28·6
33	0·00384	0·00512	0·00796	0·01292	0·00890	0·00402	0·00640	0·01442	1·32	0·0420	0·00886	–0·00180	31·3
39*	0·00368	0·00528	0·00714	0·01374	0·00965	0·00409	0·00632	0·01401	1·18	0·0391	0·00950	–0·00168	30·3
43	0·00334	0·00562	0·00648	0·01440	0·01000	0·00440	0·00615	0·01368	1·22	0·0378	0·01004	–0·00190	32·3
47*	0·00324	0·00572	0·00567	0·01521	0·01090	0·00431	0·00610	0·01327	(1·13)	0·0381	0·01068	–0·00159	29·7
51	0·00280	0·00616	0·00548	0·01540	0·01050	0·00490	0·00588	0·01318	—	(0·0350)	0·01085	–0·00228	35·5
55*	0·00298	0·00598	0·00493	0·01595	0·01140	0·00455	0·00597	0·01290	—	(0·0350)	0·01133	–0·00170	31·0
63*	0·00265	0·00631	0·00353	0·01735	0·01260	0·00475	0·00580	0·01220	—	(0·0346)	0·01253	–0·00160	30·9
69	0·00234	0·00662	0·00360	0·01728	0·01215	0·00513	0·00565	0·01224	—	(0·0310)	0·01248	–0·00209	34·4
74*	0·00240	0·00656	0·00320	0·01768	0·01270	0·00503	0·00568	0·01214	—	(0·0302)	0·01285	–0·00186	32·6
								Mittel	1·34	0·0408		–0·00158	29·5
									$k = 32{\cdot}9$				

Tabelle 29.

$MoO_3 = 3.10^{-5}$ $[H^{\cdot}]_m = 0{\cdot}47.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}\cdot[H_2O_2]_m$
0	0·00896	—	0·02088	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00776	0·00120	0·01770	0·00318	0·00226	0·00092	0·00836	0·01929	(1·15)	0·0540	0·00196	–0·00035	21·1
9	0·00668	0·00228	0·01492	0·00596	0·00421	0·00175	0·00783	0·01790	1·39	0·0592	0·00397	–0·00060	23·3
14	0·00588	0·00308	0·01204	0·00884	0·00656	0·00228	0·00742	0·01646	1·34	0·0630	0·00620	–0·00064	21·1
19	0·00524	0·00372	0·01012	0·01076	0·00804	0·00272	0·00710	0·01550	1·30	0·0595	0·00775	–0·00071	21·8
24	0·00464	0·00432	0·00800	0·01288	0·00985	0·00303	0·00680	0·01444	1·29	0·0605	0·00955	–0·00057	21·3
29	0·00424	0·00472	0·00628	0·01460	0·01125	0·00335	0·00660	0·01358	1·29	0·0588	0·01095	–0·00054	22·0
36	0·00374	0·00522	0·00448	0·01640	0·01278	0·00362	0·00635	0·01268	1·24	0·0560	0·01260	–0·00043	22·4
44	0·00338	0·00558	0·00288	0·01800	0·01420	0·00380	0·00617	0·01188	(1·17)	(0·0522)	0·01410	–0·00025	22·6
53	0·00300	0·00596	0·00124	0·01964	0·01560	0·00404	0·00598	0·01106	(1·15)	(0·0495)	0·01563	–0·00014	23·5
62	0·00276	0·00620	0·00108	0·01980	0·01555	0·00425	0·00586	0·01098	—	—	0·01580	(–0·00036)	(24·8)
								Mittel	1·31	0·0590		–0·00047	22·1
									$k = 22{\cdot}2$				

Tabelle 30.

$MoO_3 = 6.10^{-5}$ $[H^{\cdot}]_m = 4{\cdot}9.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$	$\frac{x}{y}{\cdot}[H_2O_2]_m$
0	0·00964	—	0·02100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00792	0·00172	0·01434	0·00666	0·00564	0·00102	0·00878	0·01767	1·33	0·128	0·00555	+0·00039	10·2
9	0·00692	0·00272	0·01036	0·01064	0·00902	0·00162	0·00828	0·01568	1·39	0·121	0·00901	+0·00064	11·5
14	0·00592	0·00372	0·00632	0·01468	0·01250	0·00218	0·00778	0·01366	1·47	0·115	0·01270	+0·00094	12·7
18	0·00536	0·00428	0·00360	0·01740	0·01495	0·00245	0·00750	0·01222	1·48	0·111	0·01525	+0·00129	13·4
24	0·00470	0·00494	0·00076	0·02024	0·01745	0·00279	0·00717	0·01088	1·49	(0·101)	0·01805	+0·00157	—
29	0·00456	0·00508	0·00048	0·02052	0·01760	0·00292	0·00710	0·01074	(1·32)	—	0·01830	(+0·00148)	—
								Mittel	1·43	0·119		+0·000970	12·0
									$k = 12{\cdot}0$				

Tabelle 31.

$MoO_3 = 12.10^{-5}$ $[H\cdot]_m = 0{\cdot}52.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·00966	—	0·02060	—	—	—	—	—*	—	—	—	—
2	0·00864	0·00102	0·01392	0·00668	0·00646	0·00022	0·00915	0·01726	—	(0·352)	0·00606	+0·00139
6	0·00712	0·00254	1·00618	0·01442	0·01355	0·00087	0·00839	0·01339	1·29	0·270	0·01335	+0·00252
10	0·00618	0·00348	0·00084	0·01976	0·01855	0·00121	0·00792	0·01072	1·43	0·235	0·01865	+0·00343
14	0·00594	0·00372	0·0000	0·02060	0·01935	0·00125	0·00780	0·01030	—	—		(+0·00359)
								Mittel	1·36	0·252		+0·00245
									$k = 5{\cdot}4$			

Tabelle 32.

$MoO_3 = 16.10^{-5}$ $[H\cdot]_m = 0{\cdot}52.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	$\frac{y}{4}-x$
0	0·00966	—	0·02060	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·00894	0·00072	0·01472	0·00588	0·00588	—	0·00930	0·01766	—	0·318	+0·00147
4	0·00756	0·00210	0·01072	0·00988	0·00890	0·00098	0·00861	0·01566	1·81	0·260	+0·00124
7	0·00656	0·00310	0·00120	0·01940	0·01860	0·00080	0·00811	0·01090	1·29	0·327	+0·00385
11	0·00630	0·00336	0·00060	0·02000	0·01900	0·00100	0·00798	0·01060	—	—	(+0·00375)
								Mittel		0·302	+0·00219

Tabelle 33.

$MoO_3 = 24.10^{-5}$ $[H\cdot]_m = 0{\cdot}55.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	$\frac{y}{4}-x$
0	0·00972	—	0·02100	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00816	0·00156	0·00844	0·01256	0·01256	—	0·00894	0·01472	—	0·470	+0·00314
5	0·00672	0·00300	0·00064	0·02036	0·01980	0·00056	0·00822	0·01082	1·26	0·480	+0·00439
9	0·00654	0·00318	0·00020	0·02080	0·02010	0·00070	0·00813	0·01060	—	—	(+0·00432)
								Mittel		0·475	+0·00377

Tabelle 34.

$MoO_3 = 2 \cdot 5 . 10^{-7}$ $\quad [H\cdot]_m = 15 \cdot 3 . 10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	$\frac{y}{4}-x$
0	0·02052	—	0·02172	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0·01715	0·00337	0·01860	0·00312	—	—	0·01883	0·02016	—	—	—
12*	0·01545	0·00507	0·01625	0·00547	0·00046	0·00501	0·01798	0·01898	1·23	—	—0·00490
20	0·01247	0·00805	0·01312	0·00860	0·00063	0·00797	0·01649	0·01742	1·39	—	—0·00782
25*	0·01120	0·00932	0·01160	0·01012	0·00091	0·00921	0·01586	0·01666	1·40	—	—0·00898
35	0·00947	0·01105	0·01065	0·01107	0·00002	0·01105	0·01499	0·01618	1·31	—	—0·01105
40*	0·00870	0·01182	0·00955	0·01217	0·00040	0·01177	0·01461	0·01563	1·21	—	—0·01167
51	0·00767	0·01285	0·00767	0·01405	0·00137	0·01268	0·01409	0·01469	1·23	0·00191	—0·01234
80	0·00565	0·01487	0·00515	0·01657	0·00194	0·01463	0·01308	0·01343	—	0·00186	—0·01414
100*	0·00477	0·01575	0·00422	0·01750	0·00200	0·01550	0·01264	0·01297	—	0·00158	—0·01500
140	0·00387	0·01665	0·00260	0·01912	0·00283	0·01629	0·01219	0·01216	—	0·00166	—0·01558
150*	0·00365	0·01687	0·00205	0·01967	0·00320	0·01647	0·01208	0·01188	—	0·00177	—0·01567
200	0·00317	0·01735	0·00175	0·01997	0·00300	0·01697	0·01184	0·01173	—	(0·00127)	—0·01622)
270*	0·00282	0·01770	0·00027	0·02145	0·00427	0·01718	0·01167	0·01099	—	(0·00136)	—0·01611
310	0·00282	0·01770	0·00005	0·02167	0·00454	0·01713	0·01167	0·01088	—	—	(—0·01600)
								Mittel	1·30	0·00175	—0·01245

Tabelle 35.

$MoO_3 = 5.10^{-7}$ $[H^{\cdot}]_m = 15{\cdot}6.10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·02052	—	0·02172	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·01755	0·00297	0·01905	0·00267	—	—	0·01903	0·02038	—	—	—	—
10	0·01490	0·00562	0·01575	0·00597	0·00040	0·00557	0·01771	0·01873	1·68	(0·00226)	0·00069	–0·00547
15*	0·01365	0·00687	0·01392	0·00780	0·00106	0·00674	0·01708	0·01782	1·48	0·00413	0·00095	–0·00648
20	0·01212	0·00840	0·01230	0·00942	0·00116	0·00824	0·01632	0·01701	1·49	0·00356	0·00121	–0·00785
25*	0·01105	0·00947	0·01105	0·01067	0·00137	0·00930	0·01578	0·01638	1·45	0·00348	0·00143	–0·00896
35	0·00935	0·01117	0·00890	0·01282	0·00189	0·01093	0·01493	0·01531	1·37	0·00362	0·00186	–0·01046
40*	0·00872	0·01180	0·00805	0·01367	0·00213	0·01154	0·01462	0·01488	1·33	0·00364	0·00205	–0·01101
50	0·00770	0·01282	0·00625	0·01547	0·00303	0·01244	0·01411	0·01398	1·26	0·00429	0·00254	–0·01168
55*	0·00745	0·01307	0·00605	0·01567	0·00296	0·01271	0·01398	0·01388	(1·18)	0·00385	0·00258	–0·01197
80	0·00597	0·01455	0·00420	0·01752	0·00339	0·01413	0·01324	0·01296	—	0·00320	0·00318	–0·01328
100*	0·00530	0·01522	0·00255	0·01917	0·00450	0·01467	0·01291	0·01213	—	0·00349	0·00394	–0·01355
130*	0·00475	0·01577	0·00155	0·02017	0·00504	0·01513	0·01263	0·01163	—	0·00307	0·00455	–0·01387
140	0·00470	0·01582	0·00070	0·02102	0·00593	0·01509	0·01261	0·01121	—	0·00336	0·00502	(–0·01361)
200	0·00447	0·01605	0·00040	0·02132	0·00602	0·01530	0·01249	0·01106	—	(0·00242)	0·00537	(–0·01380)
280*	0·00437	0·01615	0·00020	0·02152	0·00613	0·01539	0·01244	0·01096	—	—	0·00545	(–0·01386)
								Mittel	1·44	0·00360		–0·01068

Die in vorstehenden Tabellen enthaltenen, unter Zugrundelegung der entwickelten Formeln berechneten Zahlenwerte bewegen sich hinsichtlich Konstanz und Übereinstimmung zwischen den theoretischen und gefundenen Größen ganz im Rahmen der früher angeführten Versuche. Selbst bei Gegenwart von relativ viel Molybdänsäure, wobei die Geschwindigkeit der abgelenkten Reaktion so groß wird, daß sie gerade an die Grenze der Meßbarkeit rückt, indem praktisch der gesamte Umsatz in einigen wenigen Minuten vollzogen ist, gruppieren sich die berechneten Konstanten in unregelmäßigen Schwankungen ungezwungen um einen Mittelwert. Im Gegensatz hierzu betreffen beide Versuchsreihen Tabelle 34 und 35 Fälle, in denen bei minimaler MoO_3-Konzentration die abgelenkte Reaktion im Vergleich zu der normalen sehr in den Hintergrund tritt; in Versuch Tabelle 34 ist ein einigermaßen sicherzustellendes Ausmaß der Sulfatreaktion überhaupt erst in einer späteren Reaktionsperiode möglich, weshalb die Berechnung von $y_{ber.}$ hier unterblieb; die bei derartigen Differenzbestimmungen unvermeidlichen Unsicherheiten bedingen zwar auch noch bei Versuch Tabelle 35 teilweise größere Abweichungen zwischen den gefundenen und theoretischen Werten, als dies sonst der Fall ist, doch ordnen sich, wie wir später sehen werden, beide Versuche auch in quantitativer Hinsicht trotz ihrer für die Reaktionsablenkung entschieden ungünstigen Bedingungen allen übrigen Beobachtungen sehr befriedigend ein. Unter diesen Umständen scheint die hier behandelte MoO_3-Katalyse nicht nur zu den allerempfindlichsten, sondern auch zu den bei auch nur spurenweiser Gegenwart des Katalysators leichtest nachweisbaren Katalysen zu gehören; gibt sie sich doch unabhängig von jeder Zeitmessung schon durch das Reaktionsprodukt zu erkennen. Speziell dürfte diese Katalyse wohl eines der empfindlichsten qualitativen (und quantitativen) Reagenzien auf Molybdänsäure[1] darstellen; einige Milliontel Prozent Molybdän, ja, wie Versuche lehrten und der eine von uns später zeigen wird, selbst noch

[1] Untersuchungen bezüglich der Wolframsäure als Katalysator sind im Gange.

erheblich weniger, lassen sich mit Hilfe dieser Katalyse mit Sicherheit nachweisen und quantitativ bestimmen.

Die in den Tabellen 21 bis 35 berechneten Konstanten finden sich unter Angabe der jeweiligen Versuchsbedingungen in nachstehender Zusammenstellung (Tabelle 36) unter Zuziehung einiger früherer Daten vereinigt.

Tabelle 36.

Tab. Nr.	Durchschnitt $[H\cdot]_m$	MoO_3	k_y	${}_0k_y \cdot 10^{-3} = \frac{k_y}{[MoO_3]} \cdot 10^{-3}$
21	$0{\cdot}3.10^{-5}$	3.10^{-5}	0·0412	1·37
22		3.10^{-5}	0·0466	1·55
23		6.10^{-5}	0·0953	1·59
24	$0{\cdot}34—0{\cdot}37.10^{-5}$	12.10^{-5}	0·201	1·68
25		24.10^{-5}	0·364	1·52
26		48.10^{-5}	0·91	1·89
				Mittel .. 1·65
27		1.10^{-5}	0·0170	1·70
28		2.10^{-5}	0·0408	2·04
29		3.10^{-5}	0·0590	1·97
30	$0{\cdot}41—0{\cdot}55.10^{-5}$	6.10^{-5}	0·119	1·98
31		12.10^{-5}	0·252	2·10
32		16.10^{-5}	0·302	1·89
33		24.10^{-5}	0·475	1·98
				Mittel .. 1·95
20	3.10^{-5}	5.10^{-6}	0·0156	3·12
		1.10^{-5}	0·0324	3·24
				Mittel .. 3·18
34	$15{\cdot}3—15{\cdot}6.10^{-5}$	$2{\cdot}5.10^{-7}$	0·00175	7·0
35		5.10^{-7}	0·00360	7·1
				Mittel .. 7·05

Wie aus der Konstanz des in der letzten Spalte verzeichneten Verhältnisses zwischen k_y und MoO_3 hervorgeht, sind beide Größen bei (angenähert) gleichem $H^{\cdot}$-Ionengehalt einander deutlich proportional; hierbei wurde die MoO_3-Konzentration innerhalb weiter Grenzen (1 : 24, beziehungsweise in der Gesamtheit der Versuche 1 : 1900) variiert. MoO_3 katalysiert also die H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion unter gleichzeitiger Ablenkung zu Sulfat proportional seiner Konzentration; für die Geschwindigkeit der abgelenkten Reaktion ergibt sich mithin in Zusammenhalt mit unseren früheren Befunden bei gleicher und konstant gehaltener $H^{\cdot}$-Konzentration

$$\frac{dy}{dt} = {}_0k_y\,[MoO_3]\left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8}\right],$$

und das Maß der Ablenkung ist durch die den gegenseitigen Verlauf beider Parallelreaktionen bestimmende Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dy} = \frac{1{\cdot}53}{{}_0k_y}\,\frac{[[H_2O_2]_0 - x - y]}{[MoO_3]}$$

gekennzeichnet, wenn die geklammerten Formelzeichen die betreffenden Anfangskonzentrationen bedeuten. Die Integration liefert nach geringfügiger Umformung, ähnlich wie früher

$$y = 1{\cdot}5\;{}_0k_y\,[MoO_3]\log\frac{1{\cdot}53\,[H_2O_2]_0 + {}_0k_y\,[MoO_3]}{1{\cdot}53\,[H_2O_2]_t + {}_0k_y\,[MoO_3]},$$

wo $[H_2O_2]_t$ die zur Zeit t noch vorhandene H_2O_2-Konzentration ist.

Daß sich der aus dieser Gleichung ermittelbare Geschwindigkeitskoeffizient ${}_0k_y$ bei gleichem $H^{\cdot}$-Ionengehalt, aber sonst sehr verschiedenartigen Anfangsbedingungen und Katalysatorkonzentrationen in der Tat als konstant erweist, mag die nachstehende Zusammenstellung illustrieren; die Berechnung geschah hier an der Hand der letztangeführten Gleichung, die ${}_0k_y$ für jede einzelne Bestimmung zu ermitteln gestattet. Allerdings gibt sie diese Größe nicht explizit, so daß die Berechnung durch Probieren und graphische Interpolation erfolgen muß.

Tabelle 37.

$[H^{\cdot}]_m = 2 \cdot 8 . 10^{-5}$

Versuchsbedingungen	t	$Na_2S_2O_3$	$[H_2O_2]_t$	$x+\frac{y}{8}$	$x+y$	y	${}_0k_y . 10^{-3}$	$[{}_0k_y]_{\text{Mittel}} . 10^{-3}$
	20	0·00782	0·00717	0·00250	0·00353	0·00118	(2·71)	
	40	0·00645	0·00455	0·00387	0·00615	0·00260	3·32	
H_2O_2: 0·01070	50*	0·00607	0·00375	0·00425	0·00695	0·00309	3·42	
$Na_2S_2O_3$: 0·01032	60*	0·00570	0·00297	0·00462	0·00773	0·00355	3·35	3·32[1]
MoO_3: $2 \cdot 5 . 10^{-6}$	70	0·00542	0·00245	0·00490	0·00825	0·00383	3·24	
	80*	0·00505	0·00122	0·00527	0·00948	0·00481	3·33	
	110*	0·00475	0·00012	0·00557	0·01058	0·00572	3·26	
	2	0·04587	0·03675	0·00738	0·01500	0·00870	3·67	
H_2O_2: 0·05175	3*	0·04187	0·02775	0·01138	0·02400	0·01446	3·62	
$Na_2S_2O_3$: 0·05325	7	0·03625	0·01110	0·01700	0·04065	0·02700	3·64	3·55[1]
MoO_3: $2 \cdot 5 . 10^{-5}$	12	0·03375	0·00237	0·01950	0·04938	0·03410	3·40	
	14*	0·03375	0·00187	0·01950	0·04988	0·03480	3·44	

[1] Die mittlere H·-Ionen-Konzentration stellte sich beim ersten Versuch etwas niedriger als beim zweiten.

III. Rolle der H·-Ionen.

Die vorstehenden Versuche sind bei gruppenweise (annähernd) gleicher H·-Ionenkonzentration durchgeführt; zur völligen Kenntnis der in Rede stehenden Ablenkung war noch die Rolle der H·-Ionen aufzuklären, die entweder eine katalytische oder eine den übrigen Reaktionskomponenten gleichwertige sein konnte. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten, die im allgemeinen einfacher Natur ist, stieß hier auf gewisse Schwierigkeiten; denn die — wie bereits Vorversuche zeigten — hohe H·-Ionenempfindlichkeit erforderte einerseits zur Ausschaltung dieses Einflusses ein möglichst starkes Hinabgehen in der H·-Konzentration, während andrerseits gerade diese Verhältnisse Raum für Komplikationen schaffen, die teils in der p. 479 angegebenen Richtung gelegen sind, teils auch jene Nebenreaktionen zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$, beziehungsweise zwischen H_2O_2 und $Na_2S_4O_6$ betreffen, die, wie der eine von uns[1] seinerzeit feststellte, in der Nähe des Neutralisationspunktes an Umfang gewinnen und in alkalischer Lösung allmählich vorherrschend werden. Da nun aber ersichtlicherweise diese beiden Einflüsse einander zu kompensieren vermögen, das Ausmaß der Sulfatbildung überdies, wie man leicht übersieht, von geringfügigen Nebenreaktionen der Tetrathionatbildung wenig abhängig ist, so läßt sich trotzdem die Geschwindigkeit der abgelenkten Reaktion bis nahe zum Neutralisationspunkte mit einer für unsere Zwecke hinreichenden Genauigkeit verfolgen.

Von diesem Gesichtspunkte aus sind die nachstehenden Versuche unternommen, bei denen die H·-Konzentration schrittweise im Intervall von etwa $1 \cdot 5 . 10^{-7}$ bis etwa $1 \cdot 5 . 10^{-6}$ variiert wurde, und zwar wurden zunächst (Tabelle 38) durch Ausprobieren die Bedingungen so gewählt, daß der Reaktionsverlauf selbst die H·-Konzentration dem Neutralisationspunkte nahe brachte.

[1] E. Abel, l. c.

Tabelle 38.

$MoO_3 = 2.10^{-5}$

$CH_3COOH = 0{\cdot}001$ $CH_3COONa = 0{\cdot}005$ $[H{\cdot}]_m = 6.10^{-7}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4}-x$	$[H{\cdot}]$
0	0·00480	—	0·02276	—	—	—	—	—	—	
10	0·00366	0·00114	0·02078	0·00198	0·00096	0·00102	0·00423	0·0227	—0·00078	$5{\cdot}7.10^{-7}$
13	0·00338	0·00142	0·02004	0·00272	0·00148	0·00124	0·00409	0·0279	—0·00087	3.10^{-7}
18	0·00292	0·00188	0·01868	0·00408	0·00251	0·00157	0·00386	0·0361	—0·00094	4.10^{-7}
21	0·00284	0·00196	0·01814	0·00462	0·00304	0·00158	0·00382	0·0380	—0·00082	$8{\cdot}5.10^{-7}$
24	0·00268	0·00212	0·01726	0·00550	0·00386	0·00164	0·00374	0·0430	—0·00068	$7{\cdot}4.10^{-7}$
28	0·00240	0·00240	0·01680	0·00596	0.00407	0·00189	0·00360	0·0403	—0·00087	5.10^{-7}
31	0·00228	0·00252	0·01624	0·00652	0·00456	0·00196	0·00354	0·0415	—0·00082	8.10^{-7}
37	0·00215	0·00265	0·01552	0·00724	0·00523	0·00201	0·00347	0·0409	—0·00070	
							Mittel	0·0363[1]		6.10^{-7}

[1] Zur Vermeidung jeder Willkür angesichts des zu Anfang deutlich steigenden Ganges der Konstanten wurden hier zur Bestimmung des Mittels sämtliche Einzeldaten herangezogen.

Als unmittelbarer Vergleichsversuch sei die nachstehende Tabelle 39 unter sonst übereinstimmenden Verhältnissen, aber mit etwa zehnmal größerer $H^{\cdot}$-Konzentration angeführt.

Tabelle 39.

$MoO_3 = 2.10^{-5}$

$CH_3COOH = 0{\cdot}002$ $\quad CH_3COONa = 0{\cdot}005$ $\quad [H^{\cdot}]_m = 5{\cdot}2.10^{-6}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4}-x$
0	0·00494	—	0·02216	—	—	—	—	—	—
7	0·00416	0·00078	0·02064	0·00152	0·00084	0·00068	0·00455	(0·0264)	—0·00047
13	0·00355	0·00139	0·01890	0·00326	0·00214	0·00112	0·00422	0·0388	—0·00059
18	0·00314	0·00180	0·01770	0·00446	0·00305	0·00141	0·00404	0·042	—0·00065
21	0·00288	0·00206	0·01706	0·00510	0·00348	0·00162	0·00391	0·0425	—0·00075
27	0·00258	0·00236	0·01626	0·00590	0·00406	0·00184	0·00376	0·040	—0·00083
30	0·00239	0·00255	0·01552	0·00664	0·00469	0·00195	0·00366	0·043	—0·00077
37	0·00207	0·00287	0·01448	0·00768	0·00551	0·00217	0·00350	0·0425	—0·00079
49	0·00174	0·00320	0·01270	0·00946	0·00717	0·00229	0·00334	0·0432	—0·00050
							Mittel	0·0417	—0·00067

Bei den weiteren Versuchen (Tabelle 40 bis 45) war die Konzentration an H_2O_2 rund 0·02, die an $Na_2S_2O_3$ rund 0·01 n.; die genauen Werte sind aus den die Zeit Null betreffenden Angaben der einzelnen Tabellen zu ersehen.

Tabelle 40.

$MoO_3 = 3.10^{-5}$

$CH_3COOH = 0{\cdot}01$ $\quad$ $CH_3COONa = 2{\cdot}0$ $\quad$ $[H\cdot]_m = 1{\cdot}4.10^{-7}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01062	—	0·02097	—	—	—	—	—	—
8*	0·00750	0·00312	0·01512	0·00583	0·00309	0·00274	0·00906	0·0426	—0·00201
12	0·00652	0·00410	0·01372	0·00725	0·00360	0·00365	0·00857	0·0350	—0·00275
15*	0·00552	0·00510	0·01192	0·00905	0·00451	0·00454	0·00807	0·0372	—0·00341
17	0·00532	0·00532	0·01152	0·00945	0·00471	0·00474	0·00797	0·0348	—0·00356
20*	0·00452	0·00610	0·01005	0·01092	0·00549	0·00543	0·00757	0·0362	—0·00406
23	0·00432	0·00630	0·00915	0·01182	0·00632	0·00550	0·00747	0·0368	—0·00408
26*	0·00367	0·00695	0·00810	0·01287	0·00676	0·00611	0·00714	0·0365	—0·00442
30	0·00355	0·00707	0·00737	0·01360	0·00749	0·00611	0·00708	0·0354	—0·00424
35*	0·00275	0·00787	0·00602	0·01495	0·00808	0·00687	0·00668	0·0346	—0·00485
40	0·00275	0·00787	0·00537	0·01560	0·00882	0·00678	0·00668	0·0330	—0·00458
45*	0·00200	0·00862	0·00442	0·01655	0·00908	0·00747	0·00631	(0·0320)	—0·00520
60	0·00190	0·00872	0·00337	0·01760	0·01016	0·00744	0·00626	(0·0271)	—0·00490
100	0·00130	0·00932	0·00155	0·01942	0·01154	0·00788	0·00596	—	—0·00500
							Mittel	0·0362	—0·00408

Tabelle 41.

$MoO_3 = 3.10^{-5}$

$CH_3COOH = 0{\cdot}03$ $CH_3COONa = 2{\cdot}0$ $[H\cdot]_m = 6{\cdot}1.10^{-7}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01062	—	0·02097	—	—	—	—	—	—
5	0·00852	0·00210	0·01770	0·00327	0·00134	0·00193	0·00957	(0·0281)	—0·00160
8*	0·00715	0·00347	0·01475	0·00622	0·00314	0·00308	0·00888	0·0442	—0·00230
10	0·00672	0·00390	0·01427	0·00670	0·00320	0·00350	0·00867	0·0380	—0·00270
13*	0·00542	0·00520	0·01217	0·00880	0·00412	0·00468	0·00802	0·0395	—0·00365
15	0·00517	0·00545	0·01155	0·00942	0·00454	0·00488	0·00789	0·0412	—0·00375
20*	0·00370	0·00692	0·00905	0·01192	0·00572	0·00620	0·00716	0·0400	—0·00477
25	0·00295	0·00767	0·00730	0·01367	0·00688	0·00679	0·00678	0·0406	—0·00507
35*	0·00145	0·00917	0·00412	0·01685	0·00868	0·00817	0·00603	0·0412	—0·00600
40	0·00125	0·00937	0·00322	0·01775	0·00958	0·00817	0·00593	0·0404	—0·00578
50*	0·00080	0·00982	0·00197	0·01900	0·01044	0·00856	0·00571	(0·0366)	—0·00595
60	0·00070	0·00992	0·00160	0·01937	0·01080	0·00857	0·00566	(0·0318)	(—0·00587)
60*	0·00065	0·00997	0·00165	0·01932	0·01069	0·00863	0·00563	(0·0316)	(—0·00596)
120	0·00027	0·01035	0·00097	0·02000	0·01102	0·00898	0·00594	—	(—0·00613)
							Mittel	0·0406	—0·00416

Tabelle 42.

$MoO_3 = 3 \cdot 10^{-5}$

$CH_3COOH = 0{\cdot}03$ $CH_3COONa = 0{\cdot}9$ $[H^{\cdot}]_m = 9{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4} - x$
0	0·00950	—	0·02097	—	—	—	—	—	—
7	0·00705	0·00245	0·01647	0·00450	0·00234	0·00216	0·00827	0·0405	—0·00258
10*	0·00602	0·00348	0·01450	0·00647	0·00342	0·00305	0·00776	0·0440	—0·00220
13	0·00537	0·00413	0·01325	0·00772	0·00410	0·00362	0·00743	0·0425	—0·00260
20*	0·00377	0·00573	0·01020	0·01077	0·00578	0·00499	0·00663	0·0436	—0·00355
26	0·00295	0·00655	0·00845	0·01252	0·00681	0·00571	0·00622	0·0421	—0·00401
30*	0·00225	0·00725	0·00705	0·01392	0·00762	0·00630	0·00587	0·0433	—0·00440
35	0·00175	0·00775	0·00572	0·01525	0·00856	0·00669	0·00562	0·0436	—0·00425
45*	0·00095	0·00855	0·00380	0·01717	0·00985	0·00732	0·00522	0·0420	—0·00488
50	0·00075	0·00875	0·00330	0·01767	0·01021	0·00746	0·00512	0·0400	(—0·00491)
60*	0·00047	0·00903	0·00180	0·01917	0·01157	0·00760	0·00498	(0·0388)	(—0·00471)
70	0·00032	0·00918	0·00137	0·01960	0·01190	0·00750	0·00491	(0·0347)	(—0·00453)
80*	0·00030	0·00920	0·00107	0·01990	0·01223	0·00767	0·00490	(0·0312)	(—0·00461)
							Mittel	0·0424	—0·00356

Tabelle 43.

$MoO_3 = 6.10^{-5}$

$CH_3COOH = 0{\cdot}03$ $CH_3COONa = 0{\cdot}96$ $[H\cdot]_m = 9{\cdot}8.10^{-7}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01062	—	0·02092	—	—	—	—	—	—
3	0·00910	0·00152	0·01752	0·00340	0·00214	0·00126	0·00986	0·0724	−0·00073
5*	0·00807	0·00255	0·01437	0·00655	0·00456	0·00199	0·00934	0·0977	−0·00085
8	0·09685	0·00377	0·01207	0·00885	0·00580	0·00305	0·00873	0·0831	−0·00160
11*	0·00587	0·00475	0·00955	0·01137	0·00756	0·00381	0·00824	0·0836	−0·00192
13	0·00512	0·00550	0·00815	0·01277	0·00830	0·00447	0·00787	0·0815	−0·00239
16*	0·00442	0·00620	0·00567	0·01525	0·01037	0·00488	0·00752	0·0864	−0·00229
19	0·00330	0·00732	0·00412	0·01680	0·01082	0·00598	0·00696	0·0818	−0·00328
22*	0·00312	0·00750	0·00250	0·01842	0·01246	0·00596	0·00687	0·0825	−0·00285
26	0·00235	0·00827	0·00140	0·01952	0·01271	0·00681	0·00648	0·0754	−0·00363
35	0·00202	0·00860	0·00030	0·02062	0·01374	0·00688	0·00632	(0·0622)	−0·00345
							Mittel	0·0827	−0·00230

Tabelle 44.

$MoO_3 = 24.10^{-5}$

$CH_3COOH = 0{\cdot}03$ $CH_3COONa = 0{\cdot}96$ $[H\cdot]_m = 11{\cdot}0.10^{-7}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	ky	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01062	—	0·02092	—	—	—	—	—	—
1	0·00905	0·00157	0·01287	0·00805	0·00739	0·00066	0·00983	(0·752)	+0·00119
3*	0·00725	0·00337	0·00742	0·01350	0·01156	0·00194	0·00893	0·432	+0·00095
5	0·00607	0·00455	0·00145	0·01947	0·01708	0·00239	0·00834	0·409	+0·00188
7*	0·00532	0·00530	0·00050	0·02042	0·01728	0·00314	0·00797	0·310	+0·00118
9	0·00552	0·00510	0·00030	0·02062	0·01776	0·00286	0·00807	(0·245)	(+0·00158)
11*	0·00517	0·00545	0·00015	0·02077	0·01749	0·00328	0·00789	(0·202)	(+0·00109)
							Mittel	0·384	+0·00130

Tabelle 45.

$MoO_3 = 3.10^{-5}$

$CH_3COOH = 0{\cdot}03$ $CH_3COONa = 0{\cdot}48$ $[H\cdot]_m = 16.10^{-7}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4}-x$
0	0·00950	—	0·02097	—	—	—	—	—	—
5	0·00770	0·00180	0·01765	0·00332	0·00174	0·00158	0·00860	0·0405	—0·00115
8*	0·00695	0·00255	0·01500	0·00597	0·00390	0·00207	0·00823	(0·0595)	—0·00109
13*	0·00575	0·00375	0·01312	0·00785	0·00466	0·00319	0·00762	0·0472	—0·00203
15	0·00525	0·00425	0·01227	0·00870	0·00509	0·00361	0·00737	0·0460	—0·00234
20*	0·00452	0·00498	0·01030	0·01067	0·00650	0·00417	0·00701	0·0464	—0·00255
25	0·00367	0·00583	0·00880	0·01217	0·00725	0·00492	0·00658	0·0442	—0·00311
35*	0·00290	0·00660	0·00612	0·01485	0·00940	0·00545	0·00620	0·0433	—0·00310
40	0·00215	0·00735	0·00460	0·01637	0·01028	0·00609	0·00582	0·0442	—0·00352
50*	0·00180	0·00770	0·00315	0·01782	0·01158	0·00624	0·00565	0·0409	—0·00335
60	0·00105	0·00845	0·00145	0·01952	0·01262	0·00690	0·00527	0·0400	—0·00375
75	0·00072	0·00878	0·00050	0·02047	0·01335	0·00712	0·00511	(0·0348)	—0·00378
80*	0·00090	0·00860	0·00057	0·02040	0·01349	0·00691	0·00520	(0·0325)	(—0·00354)
							Mittel	0·00436	—0·00270

Tabelle 46.

Tabelle Nr.	$[H^{\cdot}]_m$	${}_0k_y \cdot 10^{-3} = \frac{k_y}{[MoO_3]} \cdot 10^{-3}$
40	$1{\cdot}4.10^{-7}$	1·21
38	6.10^{-7}	1·81
41	$6{\cdot}1.10^{-7}$	1·35
42	$9{\cdot}4.10^{-7}$	1·41
43	$9{\cdot}8.10^{-7}$	1·38
44	$11{\cdot}0{\cdot}10^{-7}$	1·60
45	$16{\cdot}0.10^{-7}$	1·45
39 [1]	52.10^{-7}	2·08

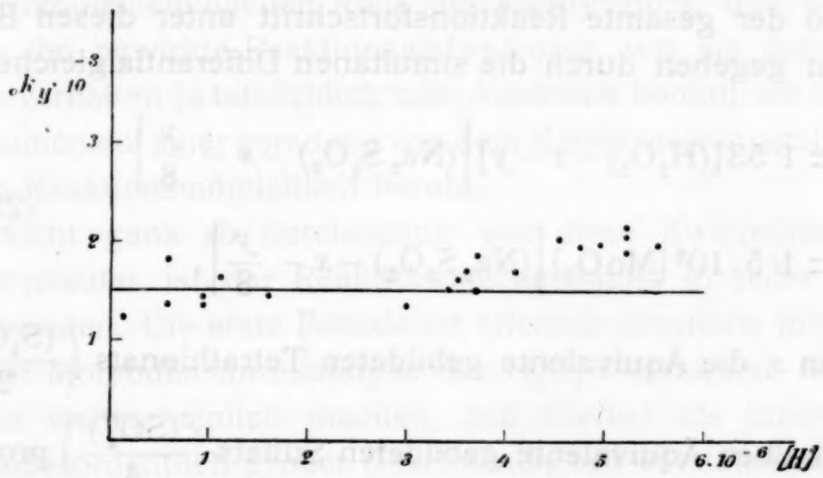
[1] Vergleichsversuch.

Die in der Übersicht (Tabelle 46) enthaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten ${}_0k_y$ der vorausgehenden Versuche zeigen sowohl an und für sich als auch im Zusammenhalt mit den übrigen in die nachstehende Figur eingetragenen Daten, daß bei genügend niedriger Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen die Geschwindigkeit der abgelenkten Reaktion von der $H^{\cdot}$-Konzentration nur sehr wenig abhängig ist, indem sie sich mit sinkendem $H^{\cdot}$-Gehalt keineswegs der Null, sondern deutlich einem Grenzwert nähert. Die im Laufe der bisherigen Untersuchung wiederholt aufgezeigte, Geschwindigkeit beeinflussende Rolle der $H^{\cdot}$-Ionen ist mithin bloß eine katalytische; die katalytische Ablenkung der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion durch Molybdänsäure aus der Richtung der Tetrathionatbildung in die der Sulfatbildung wird mithin selbst wieder durch $H^{\cdot}$-Ionen katalysiert, ist aber nicht an deren Gegenwart geknüpft, sondern verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit auch in — theoretisch oder praktisch — neutraler Lösung.

Zur numerischen Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante der Sulfatreaktion unter diesen Verhältnissen — also extrapoliert für $[H^{\cdot}] = 0$ — finden sich, wie bereits oben bemerkt, in nachfolgender Figur die experimentellen Daten innerhalb jenes $H^{\cdot}$-Ionenintervalls (bis zu etwa 6.10^{-6}) zusammengestellt, in welchem die Veränderlichkeit der Geschwindigkeit

mit der $H^{\cdot}$-Konzentration zwar eben schon merklich, aber zur zahlenmäßigen Auswertung noch zu wenig ausgeprägt ist, teilweise auch durch die bei der Art der Untersuchungs- und Rechnungsmethode unvermeidlichen Schwankungen im numerischen Betrag des Geschwindigkeitskoeffizienten überdeckt erscheint.

Man erkennt, daß sich ${}_0k_y$ zu Beginn dieses Intervalls ziemlich regellos um einen Mittelwert gruppiert (in der Figur durch



eine ausgezogene Linie markiert), als den wir unter Berücksichtigung des Gewichtes der einzelnen Zahlen

$$_{00}k_y = 1{\cdot}5.10^3 \qquad (25^\circ\ \text{C.})$$

annehmen möchten.[1] Die Sulfatbildung aus H_2O_2 [der Anfangskonzentration (H_2O_2)] und $Na_2S_2O_3$ [der Anfangskonzentration $(Na_2S_2O_3)$] bei Gegenwart von Molybdänsäure [MoO_3]

$$4\,H_2O_2 + S_2O_3'' \rightarrow 2\,SO_4'' + 2\,H^{\cdot} + 3\,H_2O$$

verläuft mithin für $[H^{\cdot}] = 0$ nach der Geschwindigkeitsgleichung $\left(y = \text{Abnahme an Äquivalenten Wasserstoffsuperoxyd } \frac{H_2O_2}{2}\right)$:

[1] Gelegentlich des p. M 428 [S 1386] zitierten Vortrages vor der Deutschen Bunsengesellschaft (l. c.) nahm ich als Mittelwert $1{\cdot}6.10^3$ an; neuere Versuche sowie eine erneute Diskussion des gesamten Zahlenmaterials scheinen aber eher für den etwas niedrigeren Zahlenwert $1{\cdot}5.10^3$ zu sprechen; einen irgend nennenswerten Einfluß auf die dort mitgeteilten Berechnungen hat diese geringfügige Abänderung natürlich nicht.

E. A.

$$\frac{dy}{dt} = 1{\cdot}5.10^3\,[MoO_3]\left[(Na_2S_2O_3) - \frac{y}{8}\right], \quad (25°\ C.),$$

sofern die Zeit in Minuten, die Konzentrationen in *g*-Formel-, beziehungsweise Äquivalentgewichten $\frac{Na_2MoO_4}{1}$, $\frac{Na_2S_2O_3}{1}$, $\frac{H_2O_2}{2}$ pro Liter gezählt werden. Im Verein mit der Tetrathionatbildung, die stets zu einem gewissen Bruchteile parallel geht, ist also der gesamte Reaktionsfortschritt unter diesen Bedingungen gegeben durch die simultanen Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = 1{\cdot}53\,[(H_2O_2) - x - y]\left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8}\right]$$

$$\frac{dy}{dt} = 1{\cdot}5.10^3\,[MoO_3]\left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8}\right], \quad (25°\ C.)$$

wo nun x die Äquivalente gebildeten Tetrathionats $\left(\frac{(S_4O_6'')}{2}\right)$, y die halben Äquivalente gebildeten Sulfats $\left(\frac{(SO_4'')}{4}\right)$ pro Liter bedeuten.

F. Reaktionsmechanismus.

Die durch die vorangehenden Darlegungen geklärte Kinetik der katalytisch abgelenkten H_2O_2-$Na_2S_2O_8$-Reaktion führt zu der Frage nach ihrem Mechanismus. Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der H_2O_2-Konzentration einerseits und ihre Abhängigkeit von der Thiosulfatkonzentration andrerseits läßt den bündigen Schluß zu, daß an der die Geschwindigkeit bestimmenden, also zeitlich meßbaren Reaktion H_2O_2 unbeteiligt, Thiosulfat aber beteiligt ist. Dann muß aber die Gesamtreaktion notwendig in Stufen verlaufen, und es muß die unmittelbar an H_2O_2 anknüpfende Teilreaktion im Vergleich zu der Gesamtheit der Folgereaktionen mit außerordentlich großer Geschwindigkeit vor sich gehen. Diese erste, praktisch momentan verlaufende Teilreaktion ist nun offenbar eine Reaktion zwischen H_2O_2 und dem Katalysator Molybdänsäure, welch letztere mit außerordentlich großer Geschwindigkeit durch H_2O_2 zu einer höheren Oxydationsstufe oxydiert

wird, die erst ihrerseits meßbar langsam Thiosulfat zu Sulfat oxydiert. Dies sind wohl zweifellos die beiden Hauptabschnitte des Gesamtvorganges; die Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat durch H_2O_2, deren unkatalysierte Geschwindigkeit so gut wie Null ist, ist also in Wirklichkeit eine Oxydation durch ein Oxydationsprodukt der Molybdänsäure, die auf diese Weise nach einer wohl schon veralteten Nomenklatur als »Sauerstoffüberträger« zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ wirkt. Man erkennt die reaktionsbeteiligende Rolle des Katalysators, und daß die durch ihn bewirkte Reaktionsablenkung, wie sie durch das Bruttoverhalten ja tatsächlich zum Ausdruck kommt, im Grunde genommen auf einer geradezu von dem Katalysator ausgehenden neuen Reaktionsmöglichkeit beruht.

Nicht ganz so durchsichtig wie diese Zweiteilung des Totalverlaufes ist der Reaktionsmechanismus in jeder dieser Teilperioden. Die erste Periode ist offenbar identisch mit jener bei der Molybdänsäurekatalyse der H_2O_2-J′-Reaktion. Brode[1] konnte wahrscheinlich machen, daß hierbei als intermediär mit außerordentlich großer Geschwindigkeit entstehendes Umsetzungsprodukt zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Molybdänsäure jene »Permolybdänsäuren« anzusehen sind, die als Verbindungen zwischen H_2O_2 und MoO_3 von Péchard,[2] Muthmann und Nagel,[3] Melikoff und Pissarjewsky[4] u. a. in fester Form oder in Lösung nachgewiesen wurden, und die die bekannte charakteristische und empfindliche Reaktion einerseits auf Molybdänsäure, andrerseits auf H_2O_2 (Gelbfärbung) bedingen. Er konnte weiterhin zeigen, daß bei dem großen Überschusse an H_2O_2 über Molybdänsäure, der im Fall der Katalyse ja stets vorhanden ist, die sich bildende Persäure nur zu einem ganz geringen Bruchteile in Molybdänsäure und H_2O_2 dissoziiert sein kann, daß also ihre Konzentration mit der der Molybdänsäure so gut wie identisch ist, ihre Reaktionsbeteiligung also mit der Bruttokonzentration der zugesetzten

[1] L. c.

[2] C. r., *112* (1891), 720, 1060; Ann. Chim. Phys. (6), *28* (1892), 573.

[3] Zeitschr. für anorg. Chemie, *17* (1898), 75; Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *31* (1898), 1836.

[4] Zeitschr. f. anorg. Chemie, *18* (1898), 59; *24* (1900), 108.

Molybdänsäure erfolgt. Da ihre Bildung eine unmeßbar rasche ist, so läßt sich natürlich über die Kinetik dieser Bildung, also über den Mechanismus der ersten Reaktionsperiode

$$H_2O_2 + \text{Molybdänsäure} \rightarrow \text{Permolybdänsäure}$$

nichts aussagen.

Bezüglich der zweiten, der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsperiode, deren Schema

$$\text{Permolybdänsäure} + S_2O_3'' \rightarrow \text{Molybdänsäure} + SO_4''$$

lautet, kann zunächst geschlossen werden, daß auch diese Reaktion wohl sicherlich in Stufen verlaufen wird, denn es ist auf Grund unserer Kenntnisse der Permolybdate wenig wahrscheinlich, daß ihre Zusammensetzung eine derartige ist, daß ein Mol vier Atome Sauerstoff abzugeben vermag; dies aber wäre offenbar die Bedingung dafür, daß die Koeffizienten auf der linken Seite obiger Gleichung je gleich 1 wären, daß letztere sich also in Übereinstimmung mit dem kinetischen Nachweis befände, in bezug auf Molybdänsäure (= Persäure) und in bezug auf Thiosulfat monomolekular zu sein; obige Reaktion wird also in Stufen vor sich gehen müssen, die diesen Bedingungen genügen. Des weiteren kann nur so viel behauptet werden, daß diese Stufenfolge nach Abschnitt *C* nicht über Tetrathionat führen kann, also gemäß dem von dem einen von uns diskutierten Reaktionsmechanismus der Tetrathionatbildung nicht mit der intermediären Entladung des S_2O_3''-Ions zu S_2O_3 einsetzen wird, allerdings eine negative Aussage, die aber immerhin vielleicht einiges Licht auf die Chemie dieser Persäuren zu werfen vermag; denn vom Standpunkte ihrer Auffassung als additionelle Verbindungen zwischen H_2O_2 und MoO_3 ist es jedenfalls auffallend, daß ihr Superoxydsauerstoff mit den gleichen Stoffen (Thiosulfat) so wesentlich anders reagiert als der Superoxydsauerstoff ihrer »Komponente« H_2O_2. Auf welchem speziellen Weg aber der Thiosulfatschwefel durch Permolybdat zu Sulfatschwefel oxydiert wird, muß unentschieden bleiben.

Trotz dieser noch vorhandenen Lücken in Einzelheiten des gesamten Reaktionsverlaufes erscheint nach dem Vorhergehenden der Mechanismus der in Rede stehenden katalytischen Reaktionsablenkung auf Grund der erörterten kinetischen Ergebnisse in den maßgebenden Punkten aufgeklärt. Die nachfolgende schematische Übersicht mag im Zusammenhalt mit den in dieser und früheren Arbeiten diskutierten Annahmen einen Einblick in das Neben- und Nacheinander der hier obwaltenden Reaktionen geben:

$$H_2O_2 \begin{cases} +S_2O_3'' \twoheadrightarrow S_2O_3 + O'' & S_2O_3 + S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6'' \\ & O'' + 2H^{\cdot} \rightarrow H_2O \\ +MoO_4'' \rightarrow MoO_5'' & MoO_5'' + S_2O_3'' \twoheadrightarrow \ldots \\ & \ldots \rightarrow MoO_4'' + SO_4''. \end{cases}$$

Die beiden gefiederten Pfeile zeigen die langsamen, geschwindigkeitbestimmenden Teilreaktionen an. Für $[H^{\cdot}] = 0$ vollzieht sich, bezogen auf gleiche Konzentrationen, die Molybdänsäurereduktion durch Thiosulfat $\frac{1500}{2.1 \cdot 53}$ = rund 500 mal rascher als die Wasserstoffsuperoxydreduktion durch Thiosulfat.

Da eine derartige Ablenkung auf die katalytische Bevorzugung eines bestimmten Reaktionsproduktes hinausläuft, eine Erscheinung, die, wie bereits einleitend bemerkt, insbesondere für die Chemie der Fermente und Enzyme typisch ist, so dürfte, wie es scheint, hier das erste hinsichtlich Kinetik und Mechanismus durchsichtige Beispiel der analogen Wirksamkeit eines anorganischen Katalysators einer anorganischen Reaktion im homogenen System vorliegen; auf einige weitere Einzelheiten in dieser Beziehung soll an späterer Stelle zurückgekommen werden.

G. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die hauptsächlichen Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Bei Gegenwart von Molybdänsäure liefert die von Abel untersuchte Oxydation von Thiosulfat durch Wasserstoffsuper-

oxyd in (essig)saurer Lösung neben Tetrathionat, dem sonst ausschließlichen Produkt der Reaktion

$$H_2O_2 + 2\,S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow S_4O_6'' + 2\,H_2O, \qquad (1)$$

auch Sulfat; der auf die Sulfatbildung entfallende Reaktionsanteil entspricht stöchiometrisch der Umsetzungsgleichung

$$4\,H_2O_2 + S_2O_3'' \rightarrow 2\,SO_4'' + 2\,H^{\cdot} + 3\,H_2O. \qquad (2)$$

Das Äquivalentverhältnis zwischen verbrauchtem Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat variiert demgemäß bei spurenweisem Zusatze von Molybdänsäure je nach den Versuchsbedingungen zwischen 1 : 1 und 8 : 1.

2. Die Tetrathionatreaktion (1) bleibt — nach Maßgabe ihres Ausmaßes — in weitem Umfange von der Gegenwart der Molybdänsäure unbeeinflußt; die Sulfatreaktion (2) verläuft nicht über Tetrathionat; es liegt hier also tatsächlich ein Fall katalytischer Reaktionsablenkung vor.

3. Die Geschwindigkeit der Sulfatreaktion (2) ist unabhängig von der Wasserstoffsuperoxyd- und proportional der Thiosulfat- und der Molybdänsäurekonzentration; $H^{\cdot}$-Ionen wirken beschleunigend; über die quantitative Seite dieser Beschleunigung wird gesondert berichtet werden. Die Geschwindigkeitsgleichung, bezogen auf $[H^{\cdot}] = 0$, lautet:

$$-\frac{d\,[H_2O_2]}{dt} = 1500\,[MoO_3]\,[Na_2S_2O_3], \qquad (25^\circ\ C.)$$

sofern die Zeit in Minuten, die Konzentrationen in *g*-Formel-, beziehungsweise Äquivalentgewichten $\left(\frac{H_2O_2}{2}\right)$, $(Na_2S_2O_3)$ und (MoO_3) pro Liter gezählt werden.

4. Die Gesamtgeschwindigkeit der durch die Gegenwart von Molybdänsäure aus der Richtung der niedrigsten in die Richtung der höchsten Oxydationsstufe des Thiosulfats abgelenkten Reaktion zwischen diesem und Wasserstoffsuperoxyd ergibt sich aus der Superposition der beiden für den Einzelverlauf von (1) und (2) gültigen kinetischen Beziehungen und wird demgemäß dargestellt durch die beiden simultanen Differentialgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = 1{\cdot}53\,[(H_2O_2)-x-y]\left[(Na_2S_2O_3)-x-\frac{y}{8}\right]$$
$$\frac{dy}{dt} = 1500\,[Mo\,O_3]\left[(Na_2S_2O_3)-x-\frac{y}{8}\right], \qquad (25°\ C.)$$

wenn die rund geklammerten Größen die Anfangskonzentrationen, x und y die zur Zeit t vorhandenen Konzentrationen des gebildeten Tetrathionats und Sulfats in den entsprechenden Einheiten $\left(\frac{(S_4O_6'')}{2}\right.$, beziehungsweise $\left.\frac{(SO_4'')}{4}\right)$ bedeuten.

5. Der Mechanismus der zu Sulfat führenden Reaktion ist offenbar der, daß H_2O_2 Molybdänsäure zu einer Permolybdänsäure, diese ihrerseits Thiosulfat zu Sulfat oxydiert, und zwar derart, daß die erste Teilreaktion mit außerordentlich großer, die zweite in ihrer Gesamtheit mit meßbarer Geschwindigkeit, selbst aber wieder in Stufen verläuft, deren geschwindigkeitbestimmende, langsame Stufe eine bimolekulare Reaktion zwischen der Persäure und Thiosulfat ist.

6. Es wurde auf die Analogie dieser auswählenden anorganischen Katalyse mit dem selektiven Verlauf von Ferment- und Enzymreaktionen hingewiesen.

7. Die Ausarbeitung der Untersuchungsmethode führte zu der Frage nach dem Verhalten von alkalischer Jodlösung zu einem H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-$Na_2S_4O_6$-Gemisch, bei deren Verfolgung einerseits die Bedingungen für quantitative alkalisch-jodometrische Titration von Thiosulfat und Tetrathionat in gewissem Umfange abgegrenzt wurden, worüber der eine von uns bereits an anderer Stelle ausführlicher berichtet hat, während sich andrerseits hierauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung von H_2O_2 unter diesen Verhältnissen gründen ließ.

Über Derivate der Isocinchomeronsäure und das α, β′-Diaminopyridin

(zweite Mitteilung über Diamine der Pyridinreihe)

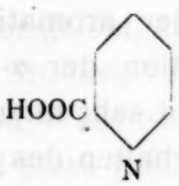
von

Hans Meyer und **Friedrich Staffen.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1912.)

Seit den klassischen Arbeiten von Weidel und Herzig über den animalischen Teer[1] ist nichts wesentlich Neues über die Isocinchomeronsäure



veröffentlicht worden, so daß von dieser als Paradicarbonsäure des Pyridins interessanten Substanz keine anderen Derivate als einige Salze bekannt sind, nachdem sich das von Ramsay[2] beschriebene Chlorid, der Methylester und das Amid nach den Untersuchungen des einen von uns[3] als der Dipicolinsäure zugehörig erwiesen haben.

Wir beschreiben im folgenden die wichtigsten Derivate der Isocinchomeronsäure und ihre Überführung in α, β′-Diamino-

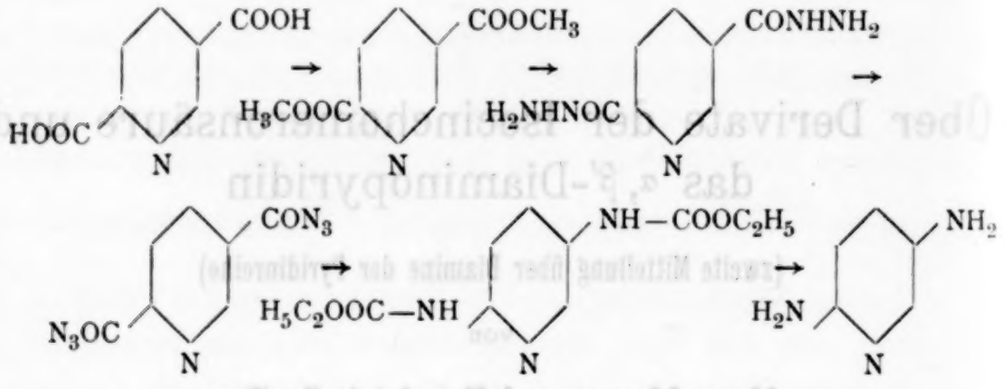
---

[1] Monatshefte für Chemie, *1*, 1 (1880).

[2] J., 1877, 436; 1878, 438.

[3] Hans Meyer, B., *36*, 618 (1903). Monatshefte für Chemie, *24*, 206 (1903).

pyridin, die wir, ebenso wie die Darstellung des α, α′-Diaminopyridins,[1] nach der Curtius-Mohr'schen Methode nach dem Schema



bewirken konnten.

Das α, β′-Diaminopyridin ist etwas beständiger als das Isomere, so daß wir es ohne besondere Schwierigkeiten in genügender Menge rein erhalten konnten; seine Isolierung wird wesentlich dadurch erleichtert, daß es ein schwer lösliches, gut krystallisierendes Jodhydrat gibt.

Ebensowenig wie das α, α′-Diaminopyridin die typischen Reaktionen der Meta- zeigt das α, β′-Diaminopyridin die Reaktionen der Paradiamine der aromatischen Reihe, offenbar bedingt durch die Konjugation der α-ständigen Aminogruppe und des Stickstoffs.[2] Es wird sehr interessant sein, von diesem Gesichtspunkte aus das Verhalten des β, β′-Diaminopyridins zu studieren, und es sind auch hiezu schon die einleitenden Schritte unternommen worden.

Darstellung der Isocinchomeronsäure.

Die Darstellung der Isocinchomeronsäure haben wir nach dem Verfahren von Dürkopf und Schlaugk, und zwar im wesentlichen, soweit die Bereitung des Aldehydcollidins in Frage kommt, nach den in der Dissertation von Gottfried Plath[3] gemachten Angaben ausgeführt.

---

[1] Hans Meyer und Mally, Monatshefte für Chemie, *33* (1912).

[2] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *26*, 1304 (1905).

[3] Kiel 1889, p. 32.

Je 75 *g* Aldehydammoniak wurden mit 170 *g* Paraldehyd in einem mit Porzellaneinsatz versehenen Hochdruckautoklaven 8 bis 10 Stunden auf 220 bis 230° erhitzt. Der Autoklaveninhalt wurde mit Salzsäure angesäuert, durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther Verunreinigungen (im wesentlichen Kohlenwasserstoffe) entfernt und hierauf die dunkelrote, saure Lösung auf freiem Feuer stark konzentriert, mit Alkali übersättigt und das Rohcollidin mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Das so erhaltene Collidin, ein bräunliches Öl, ist zur weiteren Verarbeitung schon genügend rein, kann aber durch nochmalige Wiederholung der beschriebenen Operationen noch weiter gereinigt und so als farbloses, durch Fraktionieren und Entfernen geringer Mengen von Picolin konstant bei 174 bis 177° siedendes einheitliches Produkt erhalten werden.

Man erhält im Mittel aus den angegebenen Mengen des Ausgangsmaterials 70 *g* der einmal fraktionierten Base.

Die Oxydation der Base wurde in üblicher Weise mit Permanganatlösung ausgeführt. Man sorgt dafür, daß, solange die Reaktion energisch verläuft, die Temperatur nicht über 70° steigt, und erhitzt schließlich zum Sieden. Wir haben in jeder Partie 100 *g* Collidin und die berechnete Menge Permanganat, in 9 *l* Wasser gelöst, angewendet. Das Permanganat ist dann nach wenigen Stunden verbraucht. Die vom Braunstein getrennten Filtrate und Waschwässer wurden mit Salzsäure genau neutralisiert und stark konzentriert. Nach dem Erkalten wird mit viel starker Salzsäure versetzt und stark mit Eiswasser gekühlt. Dabei entwickelt sich etwas Stickstoffdioxyd, das als solches nachgewiesen werden konnte.

Nach einigem Stehen in der Kälte, rascher bei energischem Rühren, oder Impfen mit Isocinchomeronsäure, krystallisiert die Säure in Form eines schweren Krystallmehls aus. Wenn auch die Säure außerordentlich schwer löslich ist, so bildet sie doch leicht hartnäckig übersättigte Lösungen und es empfiehlt sich daher, mit dem Abfiltrieren des Produktes mindestens einen Tag zu warten.

Das Oxydationsprodukt wurde zur Entfernung unorganischer Beimengungen wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann bei 100° getrocknet. Die Ausbeute an diesem schon

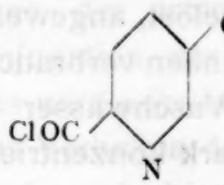
ziemlich reinen Präparat, das den in der Literatur für die Isocinchomeronsäure angegebenen Schmelzpunkt 237° zeigt, beträgt im Mittel 45 *g*.

Sie zeigt die von Weidel und Herzig angegebenen Reaktionen mit Bleiacetat und Ferrosulfat und konnte unschwer in das charakteristische, schön krystallisierende, bei 153° schmelzende saure Ammoniumsalz übergeführt werden.

Durch Umkrystallisieren oder durch Regenerieren aus ihren Salzen kann der Schmelzpunkt der Säure nicht verändert werden. Führt man aber, wie wir später gefunden haben, das Rohprodukt in den Dimethylester über und zerlegt diesen nach vorhergehender Reinigung, so erhält man durch Verseifung eine nunmehr konstant bei 154° (unter Zersetzung) schmelzende, aber immer noch kleinkrystallinische Isocinchomeronsäure.

Es führt also hier, wie auch sonst in der Reihe der Pyridincarbonsäuren, die Reinigung über den Ester zu Produkten von einer Reinheit, wie sie durch andere Methoden nicht erzielt werden kann.

Isocinchomeronsäurechlorid.



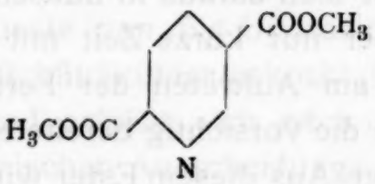
Das Chlorid der α, β′-Pyridincarbonsäure haben schon Weidel und Herzig vermittels Phosphorpentachlorids dargestellt. Sie beschreiben es als eine in Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 57 bis 59°.

Wesentlich einfacher ist dieses Derivat in folgender Weise zu erhalten: Je 5 *g* Säure werden mit überschüssigem Thionylchlorid so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Dies pflegt nach 8 bis 10 Stunden der Fall zu sein. Man destilliert das überschüssige Thionylchlorid im Kochsalzbad ab und läßt im evakuierten Exsikkator über Ätzkali erstarren. Die gelbliche Krystallmasse wird dann auf Ton gepreßt und aus heißem Petroläther umkrystallisiert. Man

erhält so schöne, zu Drusen vereinigte Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 59°.

In wasserfreiem Benzol ist das Chlorid sehr leicht löslich. Es ist schon nach einmaligem Umkrystallisieren vollkommen farblos.

Isocinchomeronsäuredimethylester.



Je 5 *g* Säure wurden in der oben beschriebenen Weise mit Thionylchlorid behandelt und das so erhaltene Rohprodukt unter guter Kühlung mit eiskaltem Methylalkohol versetzt. Nach Ablauf der ziemlich heftigen Reaktion wird noch kurz aufgekocht und der entstandene Ester in üblicher Weise aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Er wird nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle in Form schöner, farbloser, farnkrautähnlich ausgebildeter Krystalle vom Schmelzpunkt 164° erhalten. Die Methoxylbestimmung lieferte den erwarteten Wert.

0·1988 *g* ergaben 0·4800 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	31·8	31·9

Noch rascher und mit vorzüglichen Ausbeuten kann man den Ester erhalten, wenn man die Säure mit der vierfachen Menge trockenen Methylalkohols und etwas konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt oder auch bloß lange Zeit stehen läßt. Der so erhaltene Ester schmilzt ebenfalls konstant bei 164° und war nach dem Ergebnis der Analyse vollkommen rein.

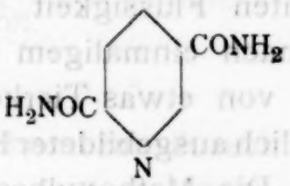
0·2051 *g* lieferten 0·4907 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	31·8	31·6

Der Isocinchomeronsäureester ist in heißem Wasser reichlich löslich und läßt sich daraus in hübschen Nadeln erhalten. Kocht man ihn aber nur kurze Zeit mit Wasser, so wird er verseift, was sich am Auftreten der Ferrosulfatreaktion erkennen läßt, welche die vorsichtig bereitete Lösung des Esters in Wasser nicht zeigt. Aus diesem Ester wird, wie schon weiter oben erwähnt, eine Isocinchomeronsäure gewonnen, deren konstanter Schmelzpunkt bei 254° (unter Zersetzung) liegt, also weit höher als der bisher angenommene (237°).

Isocinchomeronsäurediamid.



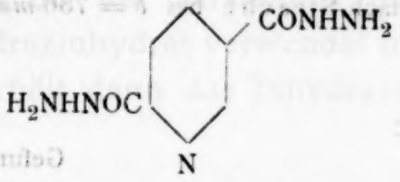
Dies Derivat läßt sich sowohl durch Erhitzen des Esters mit wässerigem Ammoniak (je 2 *g* Ester wurden mit 10 cm^3 konzentrierter Ammoniaklösung 5 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt) als auch mittels des Chlorides in der Kälte erhalten. Es bildet ein farbloses, schweres Krystallpulver, das nur in siedendem Nitrobenzol, aus dem es umkrystallisiert wurde, genügend löslich ist. Die meisten organischen Lösungsmittel nehmen das Amid nur spurenweise, Wasser sehr schwer auf. Das Amid schmilzt bei 310° unter Zersetzung. Es gibt schon in der Kälte die Ferrosulfatreaktion.

0·1644 *g* ergaben bei $b = 752$ *mm* und $t = 18°$ 36·30 *cm* feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	25·5	25·1

Isocinchomeronsäuredihydrazid.



5 *g* Dimethylester wurden in siedendem Äthylalkohol gelöst und auf Zusatz von 5 *g* Hydrazinhydrat drei Viertelstunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dabei färbte sich die Flüssigkeit gelb und erfüllte sich nach und nach mit einer gelblichen krystallinischen Ausscheidung.

Letztere wurde abgesaugt und mit Chloroform ausgekocht.

Der in Chloroform unlösliche Anteil ließ sich aus siedendem Wasser, worin er schwer löslich ist, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisieren und wurde so in kleine, fast farblose prismatische Nadeln verwandelt, die beim raschen Erhitzen bei 268 bis 269° unter Zersetzung schmelzen (Badtemperatur 235°, Erhitzungsdauer bis zum Schmelzen $2^1/_2$ bis 3 Minuten). Beim langsamen Erhitzen verändert sich die Substanz allmählich und zersetzt sich erst über 370°. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Hydrazid fast gar nicht, in Wasser schwer löslich; die Lösung reduziert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung momentan unter prächtiger Spiegelbildung.

Die Bestimmung des Stickstoffs gelang ohne sichtbaren Anstand, lieferte aber sowohl nach Dumas als nach Strache etwas zu niedrige Werte.

I. 0·0978 *g* gaben nach Dumas bei $b = 744$ *mm* und $t = 20°$ 30·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

II. 0·1267 *g* gaben nach Dumas bei $b = 740$ *mm* und $t = 23°$ 40·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
N	35·9	34·3	34·5

III. 0·1369 *g* gaben nach Strache bei $b = 736$ *mm* und $t = 26°$ 33·4 cm^3 Stickstoff.

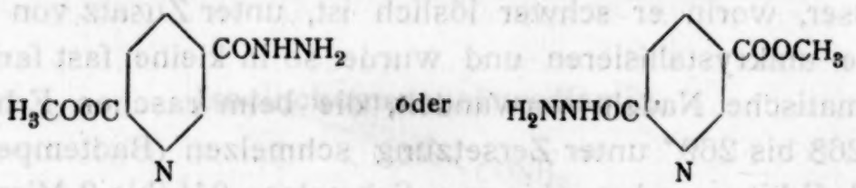
IV. 0·1054 *g* gaben nach Strache bei $b = 736$ *mm* und $t = 26°$ 27·0 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		III	IV
N	28·7	26·8	27·4

Es wurde noch speziell darauf geprüft, ob die Substanz ganz methoxylfrei sei. Die Bestimmung nach Zeisel verlief vollständig negativ.

Isocinchomeronsäuremethylestermonohydrazid.



Der bei der Darstellung des Dihydrazids durch Extraktion mit Chloroform erhaltene Anteil bildet, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, glänzende, gelbe Schüppchen, die auch beim Behandeln mit Tierkohle und beim Umkrystallisieren aus anderen Lösungsmitteln nicht vollkommen farblos erhalten werden konnten. Schöne Nadeln aus Wasser oder Aceton sowie aus Benzol. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. Schmelzpunkt 173° (unter Zersetzung). Gibt die Reaktion mit Ferrosulfat, was dafür spricht, daß die α-Stellung keine Estergruppe trägt.

0·1775 *g* lieferten 0·2104 *g* Jodsilber.

0·1293 *g* gaben nach Dumas 25·20 cm^3 Stickstoff bei $b = 744$ *mm* und $t = 21°$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	15·9	15·6
N.....	21·5	21·6

Man kann die Bildung dieses Nebenproduktes ganz vermeiden, wenn man bei der Darstellung des Dihydrazids die doppelte Menge Hydrazinhydrat verwendet und 3 bis 4 Stunden lang kocht. Man erhält dann das Dihydrazid in fast theoretischer Ausbeute.

Dibenzalisocinchomeronsäuredihydrazid.

Dieses Derivat kann sowohl durch Erhitzen der Komponenten ohne Lösungsmittel als auch durch andauerndes Schütteln der wässerigen Hydrazidlösung mit Benzaldehyd erhalten werden. Aus viel siedendem Alkohol kleine, farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 290°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol und Aceton. In Kalilauge mit schwach gelber Farbe löslich und daraus mit Salzsäure wieder farblos fällbar.

0·1118 *g* gaben nach Dumas bei 744 *mm* Druck und $t = 26°$ 19·10 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	18·9	18·5

Diorthochlorbenzalisocinchomeronsäuredihydrazid.

Schüttelt man eine wässerige oder schwach salzsaure Lösung von Isocinchomeronsäuredihydrazid mit *o*-Chlorbenzaldehyd oder erhitzt man das Dihydrazid kurze Zeit mit dem Aldehyd auf den Siedepunkt des letzteren, so erhält man das Kondensationsprodukt als weiße, feinpulverige Substanz. In Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther unlöslich. Farblose, glänzende Blättchen aus Eisessig. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 308°.

0·2232 *g* lieferten 0·1433 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	16·2	15·9

Divanillidenisocinchomeronsäuredihydrazid.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Isocinchomeronsäurehydrazids mit der berechneten Menge einer ebenfalls wässerigen Lösung von Vanillin und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad, so scheidet sich eine intensiv gelbe, krystallinische Substanz ab, die abgesaugt und mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Sie schmilzt bei 264 bis 266°, beginnt aber schon früher sich zu verfärben. In Benzol, Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther ist sie so gut wie gar nicht löslich. Aus Eisessig läßt sie sich zwar umkrystallisieren und wird so in Form intensiv gelber Nadeln erhalten, aber sie hält dann das Lösungsmittel so hartnäckig fest, daß es durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Ätzkali nicht entfernt werden kann. Versucht man aber, bei höherer Temperatur zu trocknen, so tritt bereits teilweise Zersetzung, kenntlich am Auftreten eines starken Vanillingeruches, ein. Dieser Vanillingeruch macht sich auch bemerkbar, wenn man die Substanz in Ammoniak löst und durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausfällt. Es wurde daher zur Analyse das Rohprodukt genommen, das begreiflicherweise einen nicht genau stimmenden Wert ergab.

0·2146 *g* lieferten nach Dumas bei 742 *mm* Druck und $t = 30°$ 29·5 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	15·1	14·5

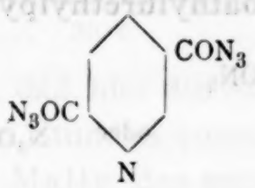
Gelegentlich der Untersuchung der Aldehydkondensationsprodukte der übrigen Pyridincarbonsäuren haben Hans Meyer und Mally schon gefunden, daß, während die hydroxylfreien Aldehyde mit den Pyridincarbonsäurehydraziden farblose oder nur ganz schwach gelbliche Derivate geben, die sich in Alkalien und Säuren fast oder ganz farblos lösen, die an sich auch höchstens gelblichen Vanillinderivate mit Basen und Säuren deutliche Halochromie zeigen.

Diese Erscheinung zeigt sich nun bei dem Vanillinderivat der Isocinchomeronsäure in besonders ausgeprägtem Maße.

Auf Zusatz von etwas Mineralsäure färbt sich die Substanz intensiv rot. Fügt man nun Alkohol hinzu, so löst sie sich langsam mit gelber Farbe, die bei Wasserzusatz in Orange umschlägt.

Ammoniak färbt die Substanz zuerst rot, dann orange und löst schließlich bei geringem Überschuß auf. In Kalilauge löst sie sich mit intensiv gelber Farbe. Fügt man nun vorsichtig Salzsäure hinzu, so entsteht ein leuchtend roter Niederschlag.

Isocinchomeronsäurediazid.



Je 4 *g* Dihydrazid werden in 400 *g* Wasser, welches die berechnete Menge Salzsäure enthält, in der Kälte aufgelöst und dann die Lösung von 3 *g* Natriumnitrit in zirka 30 cm^3 Wasser einfließen gelassen.

Die bald ausfallende, weiße, flockige Ausscheidung wird nach einigem Stehen in der Kälte abgesaugt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das so erhaltene lockere Pulver läßt sich aus trockenem Äther umkrystallisieren. Das nunmehr reine Diazid bildet kleine, farblose Prismen, die bei 114° unter Zersetzung schmelzen und gleich darauf mit Knall explodieren. Das Diazid ist geruchlos, reizt aber die Nasenschleimhaut. Es ist löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. Gegen Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, besitzt es ziemliche Resistenz, was sich darin äußert, daß die Eisensulfatreaktion erst bei starkem Erhitzen auftritt. Trotz der niedrigen Explosionstemperatur ließ sich die Substanz anstandslos nach Dumas analysieren.

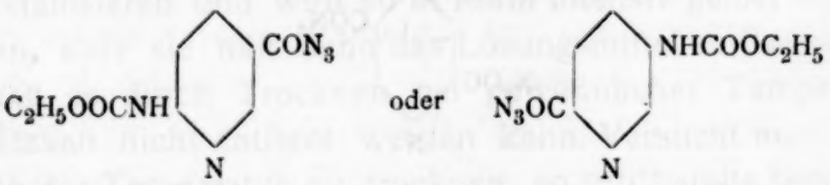
0·0838 *g* gaben bei $b = 744$ *mm* und $t = 20°$ 33·6 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	45·2	44·7

Die eingedampften Mutterlaugen von der Diaziddarstellung hinterließen neben anorganischen Salzen eine bräunliche, krystallinische Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Tierkohlezusatz als weißes, mikrokrystallinisches Pulver erhalten wurde. Die stark saure Substanz, die auch von heißer Sodalösung aufgenommen wird, schmilzt unter Zersetzung bei 307°. Mit Ferrosulfat gibt sie die Reaktion der α-substituierten Pyridinderivate. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert. Zur weiteren Untersuchung mangelte es an Material.

α, β′-Monoäthylurethylpyridilazyd.

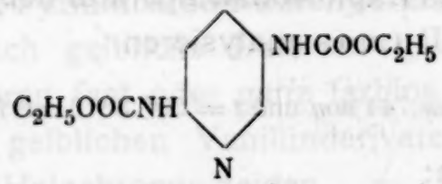


1 *g* vollkommen trockenes Diazid wurde mit der 20 bis 30fachen Menge absoluten Äthylalkohols unter Feuchtigkeitsabschluß am Rückflußkühler erhitzt. Bereits bei gelinder Wärme trat unter Stickstoffentwicklung Lösung ein. Beim folgenden Kochen schied sich ein in farblosen Nadeln krystallisierendes Produkt ab, das, aus Chloroform oder Aceton umkrystallisiert, feine, farblose, verfilzte Nadeln bildet, die bei 153° unter Explosion schmelzen, also noch den unveränderten Azidrest enthalten müssen. Die Substanz, die in Äther und Petroläther unlöslich ist, besitzt der Methoxylbestimmung nach die Formel eines Äthylurethylpyridylazids.

0·1101 *g* lieferten 0·1118 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	19·2	19·5

α, β′-Diäthylurethylpyridin.



Entfernt man das oben beschriebene Derivat nicht aus dem Reaktionsgemisch, so geht es bei weiterem Kochen wieder

in Lösung. Es ist hiezu zirka 16 stündiges Kochen notwendig. Man filtriert dann von Verunreinigungen ab und versetzt das schwach bläulich fluoreszierende Filtrat mit Wasser. Dadurch wird ein reichlicher Niederschlag weißer Flocken erzeugt, der, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 198 bis 199° liefert. Die Analyse beweist das Vorliegen von Diäthylurethan.

0·1496 *g* gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·2722 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	35·6	34·9

Bemerkenswert ist, daß hier die Abspaltung des Äthoxylrestes ganz leicht in zwei Stunden quantitativ erfolgt, während nach Hans Meyer und Mally das entsprechende Derivat der Dipicolinsäure große Resistenz gezeigt hat.

Das Diäthylurethan der Isocinchomeronsäure ist sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger in Benzol und Äther. In Petroläther ist es unlöslich. Aus der Mutterlauge kann man durch Eindampfen noch etwas verunreinigtes Urethan gewinnen. Wird dasselbe mit Benzol gekocht, so geht es bis auf geringe Mengen einer braunen Substanz in Lösung. Letztere ist es, welche der Mutterlauge die blaue Fluoreszenz erteilt. Weder das Mono- noch das Diäthylderivat geben die Ferrosulfatreaktion.

α, β′-Methylurethylpyridylazid.

2 *g* Diazid wurden auf die für die Gewinnung des Monoäthylderivates angegebene Weise behandelt, nur wurde die 80 bis 100fache Menge absoluten Methylalkohols verwendet. Nach halbstündigem Kochen beginnt die Ausscheidung eines Niederschlages, dessen Menge sich nach Ablauf einer weiteren Viertelstunde nicht mehr vermehrt. Aus Chloroform umkrystallisiert, bildet das Reaktionsprodukt weiße, zu Warzen gruppierte Nädelchen, die bei raschem Erhitzen zwischen 80 bis 100° explodieren, beim langsamen Erhitzen über Gelb, Orange und Braun sich verfärben und erst über 270° ohne Verpuffung schmelzen.

Die Substanz ist löslich in Aceton, woraus sie auch in hübschen Nädelchen krystallisiert, und in Benzol; unlöslich in Äther und Petroläther.

Bemerkenswerterweise läßt sich die Substanz unverändert aus Äthylalkohol umkrystallisieren.

0·1094 *g* lieferten 0·1201 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	14·0	14·5

α, β′-Dimethylurethylpyridin.

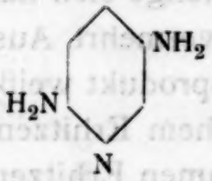
Beim acht- bis zehnstündigen Kochen mit Methylalkohol geht das beschriebene Produkt in Lösung. Man destilliert nunmehr die Hauptmenge des Alkohols ab, filtriert von geringen Mengen von Verunreinigungen und läßt erkalten. Das Dimethylurethan fällt aus und kann aus Äthylalkohol umkrystallisiert werden, der es in Form farbloser, glitzernder Nädelchen absetzt, die konstant bei 206 bis 207° schmelzen, wobei Zersetzung eintritt. Es ist löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Mit Ferrosulfat tritt keine Reaktion ein. Die Mutterlauge zeigt bläuliche Fluoreszenz.

0·1155 *g* lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·2874 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CHO.....	27·6	27·1

α, β′-Diaminopyridin.



Versuche, das α, β′-Diaminopyridin in gleicher Weise darzustellen wie das α, α′-Diaminopyridin, führten nicht zu sonderlich

guten Resultaten. Es wurde so eine unscharf zwischen 40 bis 80° schmelzende krystallinische Substanz erhalten, die zwar, wie die späteren Versuche zeigten, im wesentlichen aus dem gesuchten Produkt bestand, sich aber nicht recht reinigen ließ.

Dagegen führte die Beobachtung, daß das α, β′-Diaminopyridin ein in Jodwasserstoffsäure schwer lösliches Jodhydrat bildet, zu einer guten Darstellungsmethode.

Je ein Teil Urethan wurde mit der fünf- bis sechsfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·8 bis 1·9 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisierten hellgelbe Nädelchen und Blättchen aus, die sich nach dem Absaugen, Waschen mit absolutem Alkohol, in dem sie schwer löslich sind, Abpressen auf Ton und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure als reines α, β′-Diaminopyridinjodhydrat erwiesen. Umkrystallisieren aus Alkohol läßt sich zwar mit kleinen Mengen durchführen, führt aber zu partieller Zersetzung und ist auch, wie aus den Resultaten der Analyse hervorgeht, unnötig.

0·1775 *g* wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Silbernitratlösung gefällt. Es wurden 0·2280 *g* Jodsilber gefunden.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
HJ	70·1	69·9

Eine Titration mit Phenolphthalein als Indikator bestätigte das Resultat der gravimetrischen Bestimmung.

0·2248 *g* verbrauchten 12·3 cm^3 $^n/_{10}$-Kalilauge.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
HJ	70·1	70·0

Zur Isolierung des freien Diaminopyridins wurde das Jodhydrat mit der eineinhalb- bis zweifachen Menge gepulverter Pottasche verrieben, mit Benzol überschichtet und so viel

Wasser zugesetzt, als zur Lösung der festen Bestandteile erforderlich erschien. Durch das Kölbchen, in welchem das Gemisch nunmehr am Rückflußkühler auf dem Wasserbad drei Stunden lang erhitzt wurde, um das durch Benzol nicht eben leicht extrahierbare Diaminopyridin sicher aus der wässerigen Schicht zu entfernen, reichte ein Rohr, das ständig Kohlendioxyd hindurchließ, wodurch gute Durchmischung erzielt und der störende Einfluß des Luftsauerstoffes ausgeschaltet werden konnte.

Die noch heiße Benzollösung wurde abgetrennt, durch ein doppeltes, trockenes Faltenfilter gegossen und das Benzol im Kohlendioxydstrom abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einer schwach rötlichen Krystallmasse, die der Analyse nach das nahezu reine Diaminopyridin bildet.

0·1097 *g* gaben bei 744 *mm* Druck und $t = 23°$ 37·2 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	38·5	37·2

Kleine Mengen dieses Rohproduktes lassen sich durch Lösen in Alkohol oder Benzol und Fällen mit Petroläther umkrystallisieren. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 110°, die sich an der Luft und im Licht rasch rot färben.

Das Diaminopyridin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Äther. In Petroläther ist es unlöslich.

Mit stärkeren Säuren, nicht aber mit Kohlensäure, bildet es Salze, von denen das schwer lösliche Jodhydrat schon beschrieben wurde. Mittels Chlorsilbers kann man aus diesem Salze leicht das Chlorhydrat darstellen, das in farblosen, langen Nadeln krystallisiert. Es ist in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich und verleiht diesen Lösungen, ebenso wie das freie Diamin, intensive blaue Fluoreszenz, mittels deren selbst Spuren der Substanz nachgewiesen werden können.

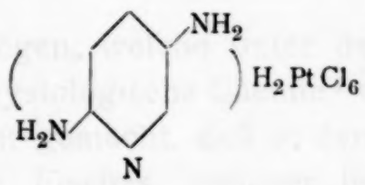
Versetzt man die konzentrierte wässerige Lösung des Chlorhydrates unter Kühlung mit 10prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure, so erhält man ein Chloroplatinat in schönen, glänzenden, goldgelben Schüppchen, das sehr leicht zersetzlich ist und deshalb nicht umkrystallisiert werden konnte.

0·2178 *g* lieferten 0·0823 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	37·6	37·8

Der Analyse nach besitzt das Salz die Formel



Es ist also analog konstituiert wie die Salze der Monoaminopyridine: hier wie dort erscheint der Pyridinstickstoff unfähig, sich an der Salzbildung zu beteiligen.

Goldsalzlösungen werden ebenso wie ammoniakalische Silberlösung von der Lösung des Diaminochlorhydrates reduziert, letztere erst in der Wärme und unter Spiegelbildung.

Mit Eisenchlorid gibt das Diamin eine intensive rotgelbe Färbung. Die typischen Reaktionen der aromatischen Paradiamine zeigt es nicht. Es gibt auch keine Carbylaminreaktion.

Ein Benzoylderivat wird erhalten, wenn man die Lösung des Diamins in Kalilauge einige Zeit mit Benzoylchlorid schüttelt und die feste, gelbbraune Ausscheidung wiederholt und unter Tierkohlezusatz aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Feine, farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 229 bis 230°. Löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser.

Zur Ausführung einer Analyse fehlte es an Material.

Über den blauen Farbstoff aus den Flossen des Crenilabrus pavo

von

R. v. Zeynek.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1912.)

Die Beobachtungen, welche unter dem gleichen Titel in der Zeitschrift für physiologische Chemie[1] veröffentlicht worden sind, hatten bekannt gemacht, daß in den Flossen des *Crenilabrus pavo,* eines Fisches, welcher jedem Besucher des Triester Fischmarktes um die Osterzeit durch seine prächtige Farbe auffallen mag, aber auch in den Schuppen und in der Haut, und zwar insbesonders an den beiden Seiten des Fisches ein blauer, wasserlöslicher Farbstoff enthalten ist. Dieser Farbstoff tritt in größerer Menge nur während des Frühjahres auf, als sogenanntes Hochzeitskleid des Fisches. In dieser Zeit können auch das Fleisch und die Knochen[2] des Fisches einen blauen Farbenton aufweisen, der während des übrigen Jahres ganz verschwindet, während die blaue Haut-, Schuppen- und Flossenfärbung zwar wesentlich, aber nie vollständig abblaßt. Von der Blaufärbung sind die Kiemenflossen ausgenommen; sie sind ständig hellgelb gefärbt.

Der blaue Farbstoff scheint im Gegensatz zu den anderen — gelben, gelbgrünen, roten und schwarzen — Pigmenten der Fischhaut die Gewebe nur diffus zu imprägnieren.

Es hatte sich ergeben, daß eine Reindarstellung des Farbstoffes lediglich aus den stark gefärbten Flossen Erfolg versprach, während die Extrakte aus der Haut, den Schuppen, den

---

[1] Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chem., *34,* 148 und *36,* 568.

[2] Auch das Blut; Nolf, Arch. intern. d. Physiol., *4,* cit. nach v. Frisch, Zool. Jahrb. *32.*

Muskeln des Fisches, obwohl sie auch intensiv blau gefärbt waren, so viel Verunreinigungen enthielten, daß von ihrer Verarbeitung zweckmäßig abgesehen wurde.

Der Farbstoff wurde in meiner vorigen Mitteilung auf Grund seiner Elementarzusammensetzung und durch eine Reihe von Reaktionen als ein Eiweißkörper, also ein Chromoproteïd erkannt.

Da nur wenige Farbeiweiße bekannt sind — außer den Sauerstoffträgern Hämoglobin und Hämocyanin sind eigentlich nur die von Molisch[1] in Meeresalgen gefundenen Farbstoffe Phykoerythrin und Phykocyan, welche sicher auch Eiweißkörper sind, näher charakterisiert — schien ein eingehenderes Studium des *Crenilabrus*-Blau von Interesse zu sein. Dank der Munifizenz der Hohen kaiserlichen Akademie der Wissenschaften war es mir möglich, eine größere Materialmenge in verschiedenen Jahren zu verarbeiten, wofür ich mir an erster Stelle den ergebensten Dank auszudrücken erlaube.

Die Herstellung einer etwas größeren Menge des Farbstoffes bot nach den früheren Erfahrungen keine sonderlichen Schwierigkeiten, doch hatte ich durch unbekannte Ursachen während mehrerer Jahre nur wenig Material erhalten können.

Nachdem die intensiv blau gefärbten Flossen mit wenig destilliertem Wasser rasch von Verunreinigungen befreit worden waren, wurden sie mit öfters gewechseltem Aceton bei Zimmertemperatur extrahiert, welches gelbe und rote Farbstoffe löst, hierauf solange mit (reinem!) einige Male gewechseltem Äther gleichfalls bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis der Äther nichts mehr aufnahm.

Nach dem Abdunsten des Acetons werden ölige, rotgelb gefärbte Rückstände erhalten, welche sich in Äther zum größten Teil lösen. Diese Lösungen wurden mit den direkt gewonnenen Ätherextrakten vereinigt. Nach der Entfernung des Äthers blieben rotgelbe ölige Tropfen, welche am diffusen Tageslicht ziemlich rasch abblaßten; es traten gleichzeitig Trübungen auf durch mikroskopische Krystallnadeln, welche zu Rosetten

[1] Molisch, Botan. Zeitung (1894), p. 177 und (1895), p. 131.

gruppiert waren. Die Krystalle lösten sich leicht in Chloroform. Diese Lösung gab mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure sofort eine intensiv rote Färbung, welche in einigen Minuten in ein intensives schönes Blaugrün überging. —

Nach dem Verdunsten des an den Flossen anhaftenden Äthers wurden sie mit destilliertem Wasser übergossen; schon nach kurzer Zeit trat die Lösung des Farbstoffes ein. Die von abgeschwemmten Gewebspartikelchen trübe Lösung läßt sich durch ein dichtes Filter vollkommen klar filtrieren.

Das Hauptaugenmerk wurde darauf gerichtet, eine Lösung zu erhalten, welche nicht die geringste Spur von Zersetzungs-, respektive Fäulniserscheinungen zeigte. Während die unzersetzte Flüssigkeit neutral reagiert, nimmt sie durch die Fäulnis eine ammoniakalische Reaktion an; der Farbstoff scheint zwar im Beginn der Fäulnis noch nicht angegriffen zu werden, doch werden durch die alkalische Reaktion die Fällungserscheinungen in dem Sinne beeinflußt, daß dann eine höhere Salzkonzentration zur Ausfällung des Farbstoffes erforderlich ist. So ist es zu erklären, daß ich aus den Lösungen nunmehr bei einem Zusatz von 6 bis 8% Ammoniumsulfat den Farbstoff zum größten Teil ausfällen konnte, während bei meinen ersten Versuchen, bei welchen die rasche Verarbeitung noch nicht möglich war, ein Ammonsulfatzusatz von über 10% zur Fällung gebraucht wurde. Übrigens kommt, betreffend die Fällungsgrenzen, auch die Konzentration der Farbstofflösung in Betracht. Daß kein sauer reagierendes Ammonsulfat verwendet werden darf, ist nur insofern zu bemerken notwendig, als die Materialverarbeitung ferne von gut eingerichteten Laboratorien erfolgen sollte.

Die Fällung durch Ammonsulfat tritt nicht sofort ein, es entsteht zuerst eine feine Trübung, welche sich nach einigen Stunden vermehrt und nach 24 Stunden beim Zentrifugieren sich vollständig absetzt.

Der so erhaltene Niederschlag wurde durch Filtrieren von der Flüssigkeit befreit, in Wasser gelöst und in analoger Weise mit Ammonsulfat mehrmals umgefällt. Bei diesen Umfällungen war ein, wenn auch geringfügig höherer Zusatz von Ammon-

sulfat notwendig. So gab, wenn die erste Hauptfällung bei 6% Ammonsulfatzusatz erreicht worden war, die Umfällung wohl auch bei 6% Ammonsulfatgehalt der Flüssigkeit eine Fällung, die sich aber schlecht absetzte; erst durch 7 oder 8% Ammonsulfat wurde dann die Hauptmenge des Farbstoffes niedergeschlagen. Die erhaltenen Niederschläge waren immer amorph.

Wie Ammonsulfat fällen auch Magnesiumsulfat, Chlorammon und Chlornatrium. Ich habe mich davon überzeugt, daß durch diese Fällungsmittel der Farbstoff (entgegen meinen früheren Angaben) ohne Zersetzung gefällt werden kann, nur muß sorgsam jede Spur einer sauren Reaktion der Lösungen ausgeschlossen sein, sonst tritt rasch eine Verfärbung ins Grüne ein. Da die optischen Qualitäten den Farbstoff am besten charakterisieren und nur in meiner ersten Mitteilung eine mit nicht gereinigtem Material durchgeführte spektrophotometrische Aufnahme der Lichtabsorption gegeben worden ist, sind vorerst darüber genauere Daten mitgeteilt.

Zur Untersuchung diente ein Hüfner'sches Spektrophotometer mit einer Auerlampe als Lichtquelle, der Collimatorspalt war $^1/_{40}$ *mm* breit. Die Stellung der Schieber an der Okularlupe war derart, daß bei der *D*-Linie des Sonnenspektrums Licht von 11 $\mu\mu$ (589—578 $\mu\mu$), bei der *E*-Linie solches von 9 $\mu\mu$ (527—518 $\mu\mu$), bei der *B*-Linie von 16 $\mu\mu$ (687—671 $\mu\mu$) gleichzeitig ins Auge gelangte. Die Wellenlängenangaben in den folgenden Tabellen beziehen sich also nicht auf vollkommen monochromatisches Licht, sondern immer noch auf ein der obigen Bemerkung entsprechendes Licht geringerer Wellenlänge. Jeder angegebene Wert der Extinktionskoeffizienten ist aus dem Mittel mehrerer, meistens von vier Ablesungen berechnet.

Die Schwierigkeit solcher Serienaufnahmen liegt, abgesehen von den Fehlern der genauesten spektrophotometrischen Messungen, welche auf zirka 1% zu schätzen sein dürften, darin, daß man nicht immer die zur Untersuchung günstigste Lichtextinktion wählen kann, besonders wenn Spektralgegenden von starker Lichtextinktion neben solchen geringer Lichtauslöschung vorkommen. Dann kommt, weil jede Aufnahme in kürzerer Zeit wegen etwaiger Änderungen in den

Qualitäten der Flüssigkeit ausgeführt werden muß, die Ermüdung des Auges in Betracht, welches schließlich Helligkeitsdifferenzen als Farbenverschiedenheiten empfindet. Ich habe mich daher geübt, beide Augen abwechselnd zu verwenden und bestimme vorerst einige auffallende Stellen des Spektrums (Maxima und Minima der Lichtauslöschung sowie die Stellen rascher Übergänge von geringer zu stärkerer Lichtauslöschung), wobei das Auge nicht zu lange bei einer Farbenqualität verweilen soll.

In Anbetracht der Fehler wurden die abgelesenen Winkelwerte nur auf eine Dezimale, die Werte für die Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = -\log \cos^2 \varphi$ auf drei Dezimalen in Rechnung gebracht.

Trotz der hier aufgezählten Schwierigkeiten und Ungenauigkeiten ist aber dennoch die spektrophotometrische Methode die einzige, welche quantitative Angaben über die Beziehung der Farbenintensität zur Konzentration einer Farbstofflösung ermöglicht und dadurch ein Mittel gibt, die Reinheit eines Farbstoffes zu bestimmen.

Wellenlängen	*A* Konz. = 0·024%	*B* Konz. = 0·031%	*C* Konz. = 0·070%
	Extinktionskoeffizienten		
720	—	—	0·043
708	0·030	0·030	—
702	—	—	0·160
690	—	—	0·328
687	0·120	—	—
680	0·179	0·231	—
665	—	—	1·002
660	0·365	0·455	1·143
640	0·368	0·466	1·131
620	0·341	0·416	1·058
600	0·321	0·395	1·015
590	0·273	0·364	0·857
580	0·238	0·318	0·755

Wellenlänge	*A* Konz. = 0·024%	*B* Konz. = 0·031%	*C* Konz. = 0·070%
	Extinktionskoeffizienten		
570	0·219	0·289	0·668
560	0·180	0·228	0·537
550	0·154	0·194	0·431
540	0·137	0·180	0·380
530	0·112	0·148	0·318
520	0·090	0·127	0·298
510	0·074	0·093	—

Die vorstehende Tabelle bezieht sich auf klare blaue Lösungen, welche aus verschiedenen Jahren stammen. Im Spektroskope zeigt sich neben einer diffusen Verdunkelung eine starke Auslöschung zwischen $\mu\mu$ 678—635.

Aus diesen Daten ergibt sich, daß die untersuchten Farbstoffproben als optisch identisch aufzufassen sind, da die Differenzen innerhalb der Beobachtungsfehler liegen.

Die Lichtauslöschung im Ultraviolett wurde qualitativ beobachtet. Dazu diente eine Einrichtung, welche der von Rost, Franz und Heise[1] beschriebenen im Prinzip nachgebildet war. Am einen Ende einer optischen Bank war in einer sonst lichtdichten Kammer, welche nur in der Achse der optischen Bank einen vertikalen Ausschnitt besaß, ein Nernststift. Das von ihm ausgestrahlte Licht ging durch eine Quarzlinse, von dieser durch die Quarzküvette mit der Untersuchungsflüssigkeit, dann durch den $^1/_{50}$ *mm* breiten Collimatorspalt, dessen untere Hälfte mittels eines totalreflektierenden Prismas das Spektrum einer Heliumröhre (nach A. v. Tschermak[2]) weitergab. Die beiden Lichtstreifen gelangten auf ein dünnes Abklatschgitter, welches zwischen Quarzplatten montiert war,[3] von da in die mit einer Uviolglaslinse ausgestattete, von der

[1] Rost, Franz und Heise, Arbeiten des Reichsgesundheitsamtes, *32*, p. 223.

[2] A. Tschermak, Pflüger's Archiv, *88*, p. 95; die Heliumröhren in der von Götze angegebenen Form.

[3] Bezogen von Wm. Gaertner & Co., Scientific Shop, Chicago, 5345 Lake Avenue.

Firma Heele gelieferte Camera. Lumière's Σ-Platten erwiesen sich zur Photographie im Violetten und Ultravioletten geeignet.

Die scharfe Einstellung des Systems ist vorteilhaft mit ganz verdünnten Lösungen von Blutfarbstoff zu kontrollieren.

Herrn Hofrat Prof. Dr. Eder erlaube ich mir, für seine Hinweise auf die Verwendbarkeit von Abklatschgittern und seine sontigen liebenswürdigen Ratschläge auch an dieser Stelle den ergebensten Dank auszudrücken.

Weder bei dem *Crenilabrus*-Blau selbst, noch bei seinen weiter unten beschriebenen Zersetzungsprodukten wurde ein scharfer Absorptionsstreifen im Ultraviolett gefunden. Es ergab sich das Minimum der Lichtauslöschung zwischen μμ 460—430, auf diese Helligkeitszone folgt eine Lichtabsorption, welche bei konzentrierten Lösungen ziemlich scharf bei μμ 400 ansteigt und über μμ 330 hinausreicht; bei verdünnteren Lösungen tritt die Lichtauslöschung allmählich, bei μμ 394—386 ein.

Reaktionen des Crenilabrus-Blaufarbstoffs.

Obwohl einige Reaktionen, welche ich mit dem unreinen Material der ersten Mitteilung erhalten hatte, schon richtiggestellt sind, mögen doch der Übersicht wegen die schon früher erhaltenen Reaktionen kurz neben den neuen Beobachtungen zusammengestellt werden.

Die wässerige Lösung des *Crenilabrus*-Blau reagiert neutral, sie ist nicht fadenziehend, verändert ihre Farbe nicht im diffusen Tageslicht. Der Farbstoff ist nicht dialysierbar, wird bei der Dialyse nicht verändert. Durch Fäulnisbakterien wird er mißfärbig, unter Auftreten von Indolgeruch.

Die dialysierte Lösung, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, gibt einen amorphen, rein blauen Rückstand, welcher erst nach langem Aufbewahren seinen Farbenton und seine Löslichkeit ändert. Die Farbe wird blaugrün, nach mehreren Monaten wird der Farbstoff schließlich in Wasser und verdünnten Salzlösungen vollkommen unlöslich, analog wie Hämoglobinpräparate. Die Lösung des schon veränderten Farbstoffs zeigt den Absorptionsstreifen im Roten nur undeutlich, dafür ist eine diffuse Lichtauslöschung im Grünen aufgetreten.

Die Fettlösungsmittel, Äther, Chloroform etc. lösen weder den Farbstoff selbst noch seine Zersetzungsprodukte.

Die sogenannten Alkaloidreagentien, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismutjodid, Gerbsäure nach dem Zusatz von wenig Chlornatrium, fällen bei Gegenwart einer Spur Säure vollständig; die Niederschläge sind blaugrün. Weingeist fällt den Farbstoff bei einer Weingeistkonzentration von etwa 70%, der anfangs blaue Niederschlag wird bald grün und löst sich dann nicht mehr in Wasser. Reines Aceton in großem Überschuß fällt den Farbstoff, ohne ihn zu verändern.

Von den zur Fällung von Eiweißkörpern verwendeten Neutralsalzen fällen alle den Farbstoff; mit Magnesiumsulfat, Chlorammon und Chlornatrium tritt die Fällung nur allmählich ein. Alle diese Niederschläge sind schlecht filtrierbar, wenn nicht ein Überschuß von Salz verwendet wird. Konzentriertere Lösungen werden durch geringeren Salzzusatz gefällt als verdünntere. Wiederholt wurde beobachtet, daß nach längerem Stehen Lösungen des Farbstoffes, welche mit zur Fällung unzureichenden Salzmengen versetzt waren, schließlich den ganzen Farbstoff, anscheinend ohne Denaturierung, ausfallen ließen.

Ferrocyankalium plus Essigsäure gibt nach Zusatz von etwas Chlornatrium eine sich zwar langsam absetzende, doch vollständige Fällung.

Wird eine neutrale, schwach salzhaltige Lösung des Farbstoffes erwärmt, so färbt sie sich bei zirka 56° blaugrün, bei etwa 75° trübt sie sich und bei etwa 77° wird der Farbstoff in Form grüner Flocken gefällt. Analog geht die Koagulation bei Gegenwart von wenig Essigsäure vor sich; beim Erwärmen mit größeren Mengen von Essigsäure entsteht eine hellgrüne Lösung, nach deren Abdampfen der Farbstoff als grüner, wasserunlöslicher Niederschlag zurückbleibt.

Durch reichlichen Laugenzusatz wird die blaue Flüssigkeit hellgrün gefärbt; wird nun etwas Kupfersulfatlösung zugefügt, so entsteht eine blaue Färbung ohne Ausscheidung von Kupferhydroxyd. Wurde nach dem Zusatz der Lauge gekocht, so tritt die Biuretreaktion mit violetter Farbe auf.

Auch bei anhaltendem Kochen von *Crenilabrus*-Blau mit Lauge tritt keine Bräunung auf.

Millon's Reagens gibt eine grüne Fällung. Wird die Probe mit verdünntem Millon'schen Reagens gekocht, so färbt sie sich zunächst braun, bei längerem Kochen jedoch typisch und intensiv rot.

Mit alkalischer Bleilösung entsteht beim Kochen eine Bräunung und später Ausscheidung von Schwefelblei.

Molisch's Reaktion mit α-Naphtol gibt beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure einen deutlichen rotvioletten Ring, während beim Unterschichten der Farbstofflösung mit konzentrierter Schwefelsäure allein eine viel schwächere Violettfärbung entsteht.

Salpetersäure bewirkt eine Fällung von vergänglich rotvioletter Farbe; die Farbe wird bald rotgelb, beim Kochen intensiv gelb, durch nachfolgenden Laugenzusatz orange.

Durch diese Reaktionen erscheint das *Crenilabrus*-Blau hinreichend als Chromoproteid charakterisiert. Eine Elementaranalyse desselben wurde schon seinerzeit mitgeteilt,[1] sie zu wiederholen hatte kein Interesse, da selbst bei geringfügigen Differenzen kein weiterer Aufschluß über die Substanz zu erwarten war. Es sei nur hervorgehoben, daß das *Crenilabrus*-Blau frei von Eisen und von Kupfer ist. Meine Versuche gingen vielmehr dahin, den färbenden Komplex näher zu charakterisieren, womöglich etwas über seine Natur zu erfahren.

In dieser Hinsicht seien folgende Reaktionen mitgeteilt:

Verdünntes Hydrazinhydrat blaßt den Farbenton nur sehr langsam ab, durch Schütteln mit Luft wird er nicht restituiert. Ebenso wirkt ein durch Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoff in verdünntes Ammoniak frisch hergestelltes Schwefelammon nur langsam auf den Farbstoff ein. Beziehungen des Farbstoffes zu einer Sauerstoffaufnahme sind allerdings von vornherein unwahrscheinlich gewesen.

Eine bemerkenswerte Resistenz zeigt der Farbstoff auch gegen neutrale Wasserstoffsuperoxydlösungen. Der Farbenton bleibt vorerst intakt, verblaßt langsam, um nach mehrtägiger

[1] Zeitschr. f. physiol. Chemie, *36*, p. 572.

Einwirkung des Wasserstoffsuperoxds vollkommen zu verschwinden. Dabei entsteht ein weißer Niederschlag. Bis zur vollständigen Entfärbung bleibt der charakteristische Absorptionsstreifen im Rot seiner Lage nach unverändert sichtbar.

Sehr auffallend ändern den blauen Farbenton selbst minimale Mengen von Säuren, etwas weniger empfindlich ist das *Crenilabrus*-Blau gegen Alkalien.

Bei Zusatz von Essigsäure tritt eine Grünfärbung auf, rascher noch bei Zusatz von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure. Beim Aufkochen mit diesen Säuren färbt sich die Flüssigkeit gelbgrün, nach der Neutralisation entsteht ein Eiweißniederschlag, welcher den Farbstoff enthält. Eisenchlorid gibt einen, der Salzsäurewirkung analogen Farbenumschlag.

Verdünnte, frisch bereitete, schwefelige Säure läßt den Farbstoff erst unverändert, später verblaßt der blaue Farbenton, beim Schütteln mit Luft wird er wieder etwas stärker; schließlich wird die Flüssigkeit grün und Schütteln mit Luft bewirkt dann keine Veränderung der Farbe mehr. Es dürften hier zwei Reaktionen eintreten, als erste die reduzierende Wirkung der schwefeligen Säure, dann die Wirkung der gebildeten Schwefelsäure. Diese Annahme wird durch die nächste Reaktion gestützt.

Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zur Lösung gibt einen zuerst gelbgrünen, rasch über intensives Kornblumenblau in Violett übergehenden Farbenton. Nach dem Zusatz von 80% Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit gekühlt (bei größerem Schwefelsäurezusatz und Erwärmen trübt sich die Flüssigkeit und wird braun), sie bleibt dann klar und violett gefärbt. Über ihr Spektrum siehe p. 551. Die gleiche Reaktion, aber viel langsamer, gibt eine mit schwefeliger Säure gesättigte Lösung von *Crenilabrus*-Blau.

Wird die durch Salzsäure gelbgrün gewordene Lösung gekocht, so tritt je nach der Säuremenge rascher oder langsamer eine prachtvolle Indigblaufärbung auf, welche für das freie Auge die Blaufärbung des Ausgangsmateriales an Intensität bei weitem übertrifft. Nach langem Kochen mit konzentrierter Salzsäure verschwindet diese Färbung und es entsteht ein melaninartiger Niederschlag. Diese Reaktion im Verein mit der Spaltung des Chromoproteïds durch Pepsinsalzsäure schien

geeignet, Aufschlüsse über die Art des farbgebenden (prosthetischen) Komplexes im *Crenilabrus*-Blau zu geben und wurde daher eingehender studiert, worüber weiter unten berichtet werden soll.

Durch Laugenwirkung, auch durch Ammoniak, wenngleich langsamer, färbt sich das *Crenilabrus*-blau hellgrün, etwa chromgrün; die Farbe ist nicht beständig, sondern blaßt im Laufe einiger Tage bis auf einen hellgelben Ton ab. Wird nach kurzer Laugenwirkung neutralisiert, so erfolgt eine partielle Restitution des Farbstoffes, aber er fällt in Flocken aus. Die in meiner ersten Mitteilung durch Laugen direkt entstandenen Niederschläge haben sich als anorganische Verunreinigungen der Lösungen erwiesen.

Als weitere charakteristische Reaktionen sind die Einwirkungen von Oxydationsmitteln hervorzuheben.

Es wurde schon erwähnt, daß Salpetersäure einen vergänglichen, schön rotvioletten Farbenton bewirkt, welcher über Feuerfarb in einen orangeroten Ton übergeht, beim Kochen gelb wird.

Beim Erwärmen des *Crenilabrus*-Blau mit chlorhaltiger Salzsäure (Salzsäure und etwas Kaliumchlorat) tritt anfangs eine intensive Purpurfarbe auf, später entfärbt sich die Lösung. Nach dem Abdampfen bleibt ein farbloser Rückstand, welcher sich mit Ammoniak rauchbraun, mit Lauge orange färbt.

Eine ganz verdünnte, mit Essigsäure neutralisierte Lösung von unterchlorigsaurem Natrium gibt eine hellviolette Färbung, mit einem recht scharfen Absorptionsstreifen bei etwa $\mu\mu$ 510—480, durch eine größere Menge Hypochlorit wird die Farbe rasch hellrot, dann tritt Entfärbung ein. Analog wirkt Chlorwasser.

Zersetzung von Crenilabrus-Blau durch Salzsäure.

Daß die Grünfärbung von *Crenilabrus*-Blau durch Säuren nicht etwa nur auf die Reaktion der Lösung, sondern auf Zersetzung des Farbstoffes zurückzuführen ist, ergibt sich daraus, daß durch eine folgende Neutralisation selbst nach kurzdauernder Säureeinwirkung die ursprüngliche Farbe nur in geringem

Maße wieder hergestellt wird. Es erschien dies nicht sonderbar mit Bezug auf das analoge Verhalten von Hämoglobin.

Die erhaltene Lösung zeigt vor dem Spektroskop keinen deutlichen Streifen im Roten, aber eine starke Lichtauslöschung im Roten.

Spektrophotometrisch gaben zwei Lösungen von gleicher Konzentration (0·07 %), die zu verschiedenen Zeiten dargestellt waren, bei einem Salzsäuregehalt von *a)* 5 %, *b)* 2 % folgende Werte:

Wellenlänge	ε	
	Lösung *a)*	Lösung *b)*
710	—	0·748
700	0·853	0·860
690	0·970	0·891
680	1·011	0·903
670	0·962	0·864
660	0·745	0·748
640	0·618	0·602
620	0·454	0·406
600	0·279	0·262
590	0·231	0·244
580	0·188	0·190
570	0·138	0·128
560	0·100	0·113
550	0·088	0·093
540	0·068	0·078
530	0·055	—
510	0·039	—

Werden diese Lösungen erwärmt, so verbreitert sich zuerst die Lichtauslöschung im Roten und wandert allmählich, im Spektroskop als geringer, breiter Schatten zu sehen, gegen das Gelb des Spektrum. Gleichzeitig tritt eine Verdunklung über das ganze sichtbare Spektrum auf, die bei Lösungen obiger

Konzentration Lichtextinktionen von $\varepsilon = 0{\cdot}5-0{\cdot}7$ in den verschiedenen Spektralgegenden entspricht.

Nach etwa einstündigem Erwärmen mit zwei- bis fünfprozentiger Salzsäure tritt ein stabiler Zustand ein, welchem ungefähr die folgende Lichtauslöschung für eine $0{\cdot}07\,\%$ des ursprünglichen Farbstoffes enthaltende Lösung entspricht, da die einzelnen Proben kleine Differenzen in der Lichtauslöschung im Roten gaben.

Wellenlänge	ε	Wellenlänge	ε
700	0·357	580	0·975
680	0·375	570	0·936
660	0·509	560	0·802
648	0·707	550	0·615
640	0·887	540	0·514
620	0·979	530	0·383
600	1·063	520	0·288
590	1·029	510	0·258

Diese Flüssigkeit zeigt eine schöne Indigblaufärbung, welche, wie schon erwähnt, dem freien Auge intensiver erscheint als die Färbung der ursprünglichen Lösung. Die Lichtabsorption ist aber nicht ebenso auffallend erhöht, wie man erwarten möchte.

Im Ultravioletten nimmt die Lichtauslöschung nach der Wirkung kalter Säure gegen das sichtbare Blau hin zu, noch mehr nach dem Kochen mit Säure. Der Unterschied gegenüber dem ursprünglichen Farbstoffe beträgt im letzteren Fall etwa 20 $\mu\mu$.

Die Dauer des Erwärmens, welche notwendig war, um diesen schönen Farbenton zu erreichen, war bei einzelnen Proben etwas verschieden. Kleine Proben zeigten öfters schon in einer halben Stunde die beschriebene Farbenänderung; meist wurde eine Stunde, selten darüber hinaus erwärmt. Aus der ziemlichen Gleichheit der Lichtabsorption darf geschlossen werden, daß die Reaktion in allen Fällen konform vor sich gegangen ist, die Zeitdifferenzen auf Unterschiede in der Konzentration oder in der Reaktionstemperatur zurückzuführen sind.

Die indigblaue Lösung zeigte ein unerwartetes Verhalten gegen Neutralsalze. Durch Eintragen von Chlornatrium, ferner schon vor der Halbsättigung mit schwefelsaurem Ammonium fällt der Farbstoff aus, der Niederschlag ist leicht filtrierbar. Das farblose Filtrat gibt eine positive Biuretprobe wie Millon's Probe positiv.

Weingeist fällt den gebildeten Farbstoff nicht, nach einiger Zeit blaßt die Farbe ab. Aceton fällt den Farbstoff unverändert.

Die Farbstoffniederschläge, welche durch Neutralsalze erhalten und durch Umfällung gereinigt worden waren, verhalten sich gegen Reagentien im übrigen wie das *Crenilabrus*-Blau selbst, d. h. sie geben die beschriebenen Farbenreaktionen der Eiweißkörper, auch die Molisch'sche Probe, die Fällungen durch die sogenannten Alkaloidreagentien, den Farbenumschlag mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure, mit Chlorwasser, mit Alkalien etc., nur die Schwefelbleireaktion ist geringer als die des Ausgangsmateriales.

Hier ist demnach die interessante Erscheinung zu beobachten, daß die prosthetische, chromophore Gruppe beim Abbau des Eiweißkomplexes vorerst nicht als solche losgelöst wird, sondern noch in Verbindung mit einem Teile des Eiweißmoleküls bleibt.

Als diese Beobachtung zum ersten Mal gemacht wurde, lag die Ansicht nahe, daß sie ganz vereinzelt dastehe, da wir gewohnt sind, beim Abbau des Hämoglobinkomplexes, des einzigen in bezug auf seine prosthetische Gruppe sorgsam studierten Chromoproteïds, als erste Reagentienwirkung die Abspaltung der prosthetischen Gruppe annehmen zu müssen.

Die Untersuchungen van Klaveren's [1] haben aber zuerst, betreffend ein Kathämoglobin genanntes Abbauprodukt des Oxyhämoglobins, gezeigt, daß diese Ansicht nicht unter allen Umständen zutrifft. Verfasser hat die gleiche Vermutung in einer Studie über Hämatin [2] ausgesprochen und seitdem mehrfach gestützt.

---

[1] van Klaveren, Zeitschr. f. physiol. Chem., *33*, 293.

[2] Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chem., *49*, 473, Salzburger Naturforscherversammlung, 1909, Verh. II, p. 83.

Immerhin ist die Empfindlichkeit des Hämoglobinmoleküls gegen Säuren eine große, während das beschriebene Abbauprodukt des *Crenilabrus*-Blaufarbstoffes mit der verdünnten Salzsäure stundenlang erhitzt werden kann, ohne weiter gespalten zu werden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Chromoproteïden ist also vorhanden.

Es ist noch zu bemerken, daß das in der Hitze koagulierte *Crenilabrus*-Blau beim nachfolgenden Zerkochen mit zwei- bis fünfprozentiger Salzsäure keine schöne Blaufärbung mehr gibt, sondern nur einen schmutziggrünen Farbenton in der Lösung und einen reichlichen schwarzgrünen Niederschlag. Dagegen gibt die Weingeistfällung des *Crenilabrus*-Blaus, auch wenn der Niederschlag mit Weingeist aufgekocht worden war und grün gefärbt ist, nach Entfernung des Weingeistes und Kochen mit der verdünnten Salzsäure eine schöne Indigblaufärbung.

Es muß also beim Kochen mit Wasser die chromophore Gruppe alteriert worden sein. Auch Präparate, welche lange Zeit getrocknet aufbewahrt waren und ihre Wasserlöslichkeit eingebüßt hatten, gaben mit Salzsäure gekocht, keine schöne Färbung mehr.

Die durch Laugeneinwirkung entfärbten Proben des *Crenilabrus*-Blaufarbstoffes gaben beim Kochen mit Salzsäure nur einen hellroten Farbenton.

Es sei schließlich über die Versuche berichtet, welche sich auf die Abspaltung und Charakterisierung der chromophoren Gruppe bezogen.

Wird *Crenilabrus*-Blau mit konzentrierter Salzsäure oder zirka 50prozentiger Schwefelsäure länger erwärmt, so bildet sich reichlich grünschwarzes oder blauschwarzes »Melanin«, welches mit kalter Salpetersäure eine prächtig rotviolette, bald abblassende Farbe gibt, beim Erwärmen entsteht eine gelbe Lösung, die durch Ammoniak dunkler wird, durch Laugen sich orange färbt. Durch Laugen wird das »Melanin« mit gelbgrüner Farbe gelöst.

Versuche, durch Pepsinverdauung die prosthetische Gruppe zu isolieren, gaben kein Resultat. Die Flüssigkeit, welche im

Anfang des Verdauungsversuches gelbgrün ist, wird später blaugrün, bei der spektrophotometrischen Untersuchung verschiedener solcher Proben wurden differente Werte erhalten. Meist wurden zwei geringe Maxima der Lichtauslöschung gefunden, das eine zwischen 680 und 660 μμ, das andere bei zirka 600 μμ, während das übrige Spektrum ziemlich gleichmäßig verdunkelt ist. Nach ein- bis zweitägiger Pepsinwirkung gab die Flüssigkeit beim Kochen mit verdünnter Salzsäure die typische Blaufärbung, später entstanden nur schwarzgrüne Farbentöne. Der durch Kochen mit verdünnter Salzsäure entstandene Körper ist gegen Pepsinwirkung sehr resistent.

Dies deutet nach den Erfahrungen über Hemi- und Antigruppen[1] wohl darauf hin, daß Tryptophan in diesem Komplexe nicht enthalten sei.

Zur Prüfung auf Tryptophan wurde eine Probe *Crenilabrus*-Blau einerseits, andrerseits der durch Salzsäure entstandene Blaufarbstoff mit rauchender Salzsäure und Glyoxylsäure behandelt, unter Beachtung der Erfahrungen F. Bardachzi's.[2] Es ergab sich, daß selbst ein wiederholter Glyoxylsäurezusatz den blauen Farbenton der Lösungen nicht änderte. Beim Verdünnen mit Wasser blieb der blaue Farbenton bestehen, das für Tryptophan charakteristische Maximum der Lichtauslöschung bei etwa 580 μμ war nicht vorhanden.

Wenn es dadurch auch nicht ausgeschlossen ist, daß Tryptophan zu der Färbung des *Crenilabrus*-Blau in Beziehung steht, so darf behauptet werden, daß nur solche Umwandlungsprodukte des Tryptophans, welche die bekannten Tryptophanreaktionen nicht mehr geben, vorhanden sein können.

Die große Menge von »Melaninsubstanzen« bei der Einwirkung konzentrierter Säuren hat den Gedanken nahegelegt, daß ein Kohlehydrat die Farbbildung bewirke. Diesbezügliche Versuche fielen negativ aus. Ebensowenig konnte Guanin oder ein anderer Purinkörper isoliert werden.

Die Gegenwart von Indigfarbstoffen war schon durch die oben mitgeteilten Proben, die Entfärbung durch Laugen und

---

[1] Vgl. die Zusammenstellung in Cohnheim, Eiweißkörper. 3. Aufl., p. 75.

[2] F. Bardachzi, Zeitschr. f. physiol. Chem., *48*, p. 145.

die Unmöglichkeit, aus entfärbten Lösungen den ursprünglichen Farbenton wieder zu erhalten, unwahrscheinlich geworden. Die bei kurzem Erwärmen mit 80% Schwefelsäure erhaltene violettblaue Lösung gibt ein Spektrum, welches einen Absorptionsstreifen im Gelb zeigt, der einige Ähnlichkeit mit dem der Indigosulfonsäure aufweist. Die spektrophotometrische Aufnahme einer zirka 0·05prozentigen Lösung ergab folgende Werte:

Wellenlänge	ε	Wellenlänge	ε
680	0·075	570	0·421
660	0·116	560	0·373
640	0·254	550	0·351
620	0·427	540	0·304
600	0·447	530	0·244
590	0·451	520	0·192
580	0·427	510	0·174

Die Auslöschung ist der durch kochende verdünnte Salzsäure ähnlich, nur im Roten schwächer. Bei mannigfach variierten Proben ist es mir nicht gelungen, einen chloroformlöslichen Farbstoff zu erhalten. Die Destillation des blauschwarzen »Melanins« im Vakuum ergab weder Indigo noch Anilin.

Einige Wahrscheinlichkeit hätte die Annahme, daß das blaue Säurekochungsprodukt vom *Crenilabrus*-Blau verwandt sei mit den Farbstoffen, welche Abderhalden[1] und Guggenheim aus tyrosinhaltigen Polypeptiden erhalten haben. Zu einer experimentellen Prüfung dieser Annahme reichte das mir zur Verfügung stehende Material nicht aus.

1 Abderhalden und Guggenheim, Zeitschr. f. physiol. Chem., *54*, p. 331, insbes. 347.

Über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dezember 1912.)

In einer unlängst mitgeteilten[1] Arbeit wurde über eine Art des Fällens und Filtrierens kleiner Niederschlagsmengen berichtet, welche darin bestand, daß die feste oder flüssige Versuchsprobe in eigene Röhrchen eingewogen und dort gegebenenfalls gelöst und dann gefällt wurde. Die Filtration der geringen Niederschlagsmengen mittels der l. c. beschriebenen Filterschälchen geschah unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln. Daß dabei doch Spuren des Niederschlages teils an der Wand des Röhrchens, teils auf dem benutzten Federfähnchen zurückbleiben müssen, ist einleuchtend. Die dadurch hervorgebrachten Fehler sind, wenn man es mit nicht gar zu geringen Mengen zu tun hat, nicht bedeutend, indem sie sich selten auf über $^1/_2\%$ des Resultates belaufen. Beim Arbeiten mit sehr kleinen Mengen krystallinischer Niederschläge wird man aber nicht immer befriedigende Resultate erhalten, besonders dann nicht, wenn man zur Entfernung der letzten Niederschlagsreste gezwungen war, viel Waschflüssigkeit anzuwenden.

---

[1] J. Donau, Monatshefte für Chemie, *32*, 1115 bis 1140 (1911); vgl. auch F. Emich und J. Donau, Monatshefte für Chemie, *30*, 745.

Aus diesem Grunde habe ich nach einem Ausweg gesucht und dabei einen solchen gefunden, welcher die eben erwähnte Fehlerquelle gänzlich ausschließt.

Das Prinzip des neuen Verfahrens besteht darin, daß zur Fällung nunmehr kleine Platinschälchen verwendet werden, welche man entweder für sich oder mit dem Filterschälchen zusammen vorher austariert. Nach beendetem Filtrieren, Trocknen usw. werden die verwendeten Schälchen für sich, beziehungsweise mit den Filterschälchen wieder gewogen, wodurch natürlich auch die Niederschlagsmengen, die auf den ersteren noch haften, mitgewogen werden.[1] Die vorliegenden Versuchsreihen sind mittels der Nernst'schen Mikrowage erhalten worden. Es steht jedoch außer Zweifel, daß man derartige Bestimmungen ohne weiteres auch mit einer kleinen Kuhlmann'schen Analysenwage ausführen kann. Die dabei in Kauf genommene geringere Genauigkeit des Wägens dürfte die Analysenresultate, wenn nicht gar zu geringe Stoffmengen vorliegen, wohl kaum mehr als um einige Zehntelprozente beeinflussen.

Der Zeitaufwand ist bei dieser Arbeitsweise, wie bei den meisten Mikromethoden, ein weitaus geringerer als bei den gewöhnlichen makrochemischen Bestimmungsarten. So kann man z. B. eine Chlorbestimmung, etwa in Kochsalz, bestehend in dem Einwägen, Lösen, Fällen, Waschen, Trocknen und Wägen des Chlorsilbers, in einer halben Stunde leicht zu Ende führen.

Im nachfolgenden sollen die Herstellungs- und Benützungsweise der Fällungsschälchen sowie einige damit erzielte Versuchsergebnisse mitgeteilt werden.

Bereitung der Fällungsschälchen.

Zur Herstellung dieser Schälchen dienen Platinfolien von ungefähr 0·0025 *mm* Dicke. Man wählt sich zunächst möglichst porenarme Stellen der Folie und stanzt mit einem scharfen

[1] Die Priorität für den Gedanken, auf solche Art quantitative Bestimmungen mit kleinen Substanzmengen auszuführen, kommt Herrn Dr. Donau und mir zu, und zwar hatte, beziehungsweise habe ich den Plan, die Analysen nach

Locheisen eine Anzahl Scheibchen von zwei verschiedenen Größen, etwa von 22 und 16 *mm* Durchmesser, aus. Da die Platinfolie nie porenfrei ist, so müssen zwei, nötigenfalls auch drei gleich große Scheibchen durch Zusammenschweißen vereinigt werden.[1] Vorher werden an die großen Scheibchen, welche für Schälchen bestimmt sind, die für sich gewogen werden, dünne, $1^1/_2$ bis 2 *cm* lange, etwa 1 *mm* breite Platinblechstreifchen in der bereits andernorts[2] mitgeteilten Weise angeschweißt. Die kleineren Scheibchen werden mit ganz kurzen derartigen Streifchen oder 0·1 *mm* dicken Platindrahtstückchen versehen, die nur zum Anfassen und Festhalten mittels einer Pinzette dienen. Man verwendet am besten eine sogenannte Schieberpinzette.

Nun wird ein Scheibchen an dem aufgeschweißten Draht oder Streifchen mit der Pinzette gefaßt, ein zweites, gleich großes Platinscheibchen genau darübergelegt und durch Hineinhalten in eine Bunsenflamme oberflächlich angeklebt. Sodann wird mittels eines kleinen Hammers auf einem erwärmten, als Amboß dienenden Stahl- oder Eisenblock die eigentliche Verschweißung vorgenommen. Man läßt zu diesem Behufe das etwa aus einer Lötrohrspitze brennende Gas- oder besser Wasserstoffflämmchen möglichst nahe an die Oberfläche des Ambosses heranreichen, hält die Scheibchen hinein und bearbeitet sie im rotglühenden Zustande mit schwachen Hammerschlägen. Nachher überzeugt man sich von der Porenfreiheit der Scheibchen, indem man sie gegen eine starke Lichtquelle betrachtet; findet man hierbei noch eine oder die andere Öffnung, so wird in der eben beschriebenen Weise noch ein weiteres Scheibchen aufgeschweißt.

Zum Pressen von Schälchen sind zylindrische oder schwach konische Preßstempel, wie sie zur Herstellung von Wäge- oder Filterschälchen[2] dienen, weniger geeignet; abgesehen von dem

dem »Zentigrammverfahren« (Berl. Ber., *43*, 29 [1910]) auszuführen. Die betreffenden Versuche hat im vorigen Semester Herr Dr. A. Gajšek begonnen, sie werden gegenwärtig von Herrn Dr. G. Schwarzer fortgesetzt. F. Emich.

[1] Mit den von Heraeus in Hanau neuestens hergestellten porenfreien Platinfolien sind bisher keine Versuche angestellt worden.

[2] J. Donau, Monatshefte für Chemie, *32*, 31 bis 40.

geringen Fassungsvermögen solcher Schälchen veranlassen die vielen, bis an den Rand verlaufenden Falten durch kapillare Wirkung leicht ein Überkriechen von Flüssigkeit und Niederschlag. Dies wird bei Anwendung sehr flacher Preßstempel, etwa eines unten gut abgedrehten und ganz glatt geschmirgelten Feilengriffes oder einer größeren, starken, mit einer entsprechenden Handhabe versehenen Glas- oder Metallkugel vermieden.[1] Etwaige stärkere Falten am Rande der Flachschälchen werden in der Flamme mittels Hammer und Amboß vorsichtig zusammengeschweißt.

Fig. 1 *a* (zweifach vergrößert).

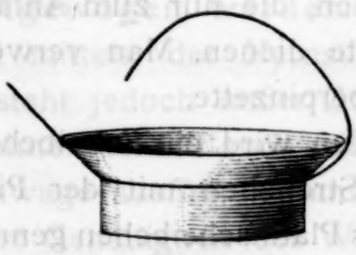


Fig. 1 *b* (zweifach vergrößert).

Aus den vorstehenden Abbildungen ist die Gestalt der kleinen Schälchen sowie deren Zusammenstellung mit den Filterschälchen ersichtlich.

Das Arbeiten mit den Fällungsschälchen.

Die zu untersuchende Substanz wird direkt eingewogen und in einigen Tropfen des entsprechenden Lösungsmittels gelöst; hat man es mit einer flüssigen Probe zu tun, so werden ein oder mehrere Tropfen davon aus einem kleinen Tropffläschchen auf einer entsprechend feinen Wage herausgewogen. Enthält die Flüssigkeit freie Halogene, so wird die Auflösung in Quarz- oder Porzellantiegelchen vorgenommen und die Flüssigkeit nach dem Vertreiben des Halogens in das Fällungsschälchen übergespült. Das Fällungsschälchen wird für sich oder, falls es mit den Filterschälchen zusammengewogen wurde,

[1] Das Pressen wird so vorgenommen, daß man die betreffenden Scheibchen auf eine weiche Gummiplatte legt und sie mittels des Preßstempels langsam hineindrückt; vgl. l. c.

auf diesem liegend auf ein Uhrglas oder Platinblech gestellt und auf einem Wasserbad erwärmt; um es vor Staub zu schützen, stülpt man ein Becherglas oder eine Glasschale darüber. Das Filtrieren selbst wird so vorgenommen, daß man das den Niederschlag enthaltende Schälchen, welches nicht zu voll sein darf, am angeschweißten Henkel, beziehungsweise kurzen Drähtchen mit der Schieberpinzette anfaßt und vorsichtig über das auf die Filtrierkapillare aufgelegte und bereits unter Aspiratordruck stehende Filterschälchen bringt. Hierauf läßt man nach langsamem Neigen des Fällungsgefäßes die Flüssigkeit abtropfen und spült durch Hinzuträufeln von Waschflüssigkeit den größten Teil des Niederschlages in das Filterschälchen. Die kleinen, mit den Filterschälchen austarierten Fällungsschälchen werden nach der Fällung auf dem Filterschälchen[1] belassen, mit diesem zusammen auf die Filtrierkapillare gebracht, von hier aus nach dem Festsaugen des Filterschälchens mit der Pinzette von diesem abgehoben und die Filtration, wie oben beschrieben, vorgenommen. Im allgemeinen wird man mit dieser weitaus bequemeren Art zu arbeiten auskommen und zu den großen Filterschälchen nur in jenen Fällen greifen, wo größere Flüssigkeitsmengen vorliegen.

Bei Trennungen, wo das Filtrat zu einer weiteren Bestimmung dienen soll und die Platinschälchen zu dessen Aufnahme nicht hinreichen, wird in ein Platin- oder Porzellantiegelchen filtriert und nach dem Einengen am Wasserbad ins Fällungsschälchen übergespült. Beim Arbeiten mit der kleinen Kuhlmann'schen Wage, welche die Hundertstelmilligramme noch richtig angibt, würde man, da es hier auf keine bestimmte obere Grenze der Schälchengröße ankommt, ohne weiteres in diesen das Filtrat aufsaugen und nach eventuellem Einengen fällen können.

[1] Die verwendeten Filterschälchen erhalten zum Zwecke des leichteren Filtrierens eine etwas größere Grundfläche als die l. c. beschriebenen. Man nimmt dazu Folienscheibchen von 14 bis 15 *mm* Durchmesser und einen zylindrischen, glatt polierten Preßstempel von etwa 9 bis 10 *mm*. Natürlich muß auch die Filtrierkapillare eine entsprechend große obere Fläche haben, so daß das aufgelegte Schälchen bequem Platz findet. Das Gewicht des Filterschälchens und des mitgewogenen Fällungsschälchens betrug in dem vorliegenden Falle 0·075 *g*, sein Platinwert (1 *g* Platinfolie zu 10 K gerechnet) also ungefähr 75 h.

Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozenten gefunden	Resultat in Prozenten berechnet	Fehler im Durchschnitt	Anmerkung
	Gemisch von $HgCl_2$ mit Salmiak	HgS	Hg	—	52·5	−0·1	Die Zusammensetzung des Gemisches war dem Verfasser zunächst unbekannt. Die Bestimmung wurde im großen Fällungsschälchen vorgenommen.
1	120·50	73·65	63·47	52·4			
2	107·15	65·15	56·14	52·6			
3	142·15	85·80	73·94	52·1			
4	162·72	98·75	85·09	52·3			
5	167·45	102·05	87·90	52·5			
	As_2O_3	As_2S_3	As_2O_3	—	100	−0·2	Die Fällung wurde im kleinen, mit dem Filterschälchen austarierten Schälchen ausgeführt.
6	96·90	120·45	96·85	99·8			
7	76·95	95·64	76·90	99·9			
8	64·15	79·50	63·93	99·7			
9	39·15	48·55	39·03	99·6			
	Fe (Blumendraht)	Fe_2O_3	Fe	—	100	−0·2	Fällung wie beim Arsen; das Fällungsschälchen wird während des Erhitzens des Filterschälchens zeitweise abgehoben.
10	103·90	148·50	104·00	99·8			
11	84·45	120·60	84·42	99·9			
12	66·80	95·20	66·64	99·8			
13	57·50	82·00	57·40	99·8			
	Cu (Draht)	CuO	Cu	—	100	+0·05	Fällung wie oben im kleinen Schälchen.
14	110·90	138·55	110·67	99·8			
15	120·15	150·60	120·30	100·2			
16	67·25	84·35	67·37	100·1			
	NaCl gemischt mit K_2SO_4 und KNO_3	AgCl	Cl	—	23·7	+0·4	Fällung wie oben; die Zusammensetzung des Gemisches war zunächst unbekannt. Die etwas zu hohen Resultate deuten auf nicht vollständiges Auswaschen des $AgSO_4$ hin.
17	112·30	108·75	26·90	24·0			
18	99·10	95·80	23·60	23·8			
19	113·80	110·30	27·33	24·0			
20	49·90	48·65	12·03	24·1			

Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozenten gefunden	Resultat in Prozenten berechnet	Fehler im Durchschnitt	Anmerkung
	K_2SO_4 gemischt mit Kochsalz	$BaSO_4$*	SO_4	—	20·4	—	Fällung der zunächst unbekannt zusammengesetzten Mischung wie oben.
21	83·40	41·65	17·14	20·5			
22	50·60	25·00	10·29	20·4			
23	50·65	24·95	10·26	20·3			
24	115·60	57·25	23·56	20·4			
	Calciumcarbonat	$CaCO_3$	Ca	—	40·0	+0·05	Das gewogene $CaCO_3$ wurde durch Glühen in CaO verwandelt, dieses in sehr verdünnter Säure gelöst und gefällt. Das getrocknete $CaCO_3$ wird nur schwach geglüht. Es kam das kleine Schälchen zur Anwendung.
25	152·45	152·35	61·01	40·0			
26	120·20	120·40	48·22	40·1			
27	78·56	78·70	31·51	40·1			
28	84·75	84·55	33·86	39·9			
29	94·10	94·25	37·75	40·1			

* Es hat sich gezeigt, daß die bei der Fällung von Bariumsulfat mitgerissenen Salze, die durch Waschen mit heißem Wasser nur zum Teil entfernt werden können, nach erfolgtem schwachen Glühen des Bariumsulfates schon durch ganz wenig Waschwasser beseitigt werden können. Welches von den adsorbierten Salzen im vorliegenden Falle so hartnäckig zurückgehalten wurde, ist nicht ermittelt worden. Anscheinend geht das Bariumsulfat durch Glühen in eine Modifikation von geringem Adsorptionsvermögen über.

Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren wurde eine größere Anzahl von Probeanalysen mit dem Verfasser zum Teil zunächst unbekanntem Stoffgehalt vorgenommen. Die Ergebnisse hiervon sind aus der anstehenden Tabelle zu ersehen. Die Zahlenangaben in den Kolonnen »Ausgangssubstanz« und »Wägungsform« bedeuten korrigierte Teilstriche der 200teiligen Skala der Nernst'schen Mikrowage. Die Empfindlichkeit der letzteren betrug 0·025 *mg* pro Teilstrich.

Über Anhydride aromatischer Sulfosäuren

von

Hans Meyer und **Karl Schlegl.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dezember 1912.)

Die Forschungen der letzten Jahre haben immer wieder gezeigt, daß der Verlauf chemischer Reaktionen nicht nur in seiner Geschwindigkeit, sondern auch in seiner Richtung vielfach von der näheren Beschaffenheit der verwendeten Reagenzien abhängt.

Sehr launisch sind z. B. die Reaktionen nach Barbier und Grignard; namentlich zeigen aber die energisch wirkenden Kondensationsmittel, wie Aluminiumchlorid, dann aber auch Oxydationsmittel, wie Chromtrioxyd, oder Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam, schließlich aber sogar einfache Fällungsmittel, wie Phosphorwolfram- und -molybdänsäure, je nach ihrer Darstellungsweise, also wohl stets je nach dem Gehalte oder dem Fehlen kleiner Beimengungen, sehr verschiedene Wirkungsweise.

In manchen Fällen hat sich der wirksame Faktor auffinden lassen; dann ist man imstande, die Reaktion in gewünschtem Sinne zu regeln.

So konnte gezeigt werden,[1] daß die sehr heftige und zersplitternde Wirkung des reinen Kahlbaum'schen Aluminiumchlorids durch Zusatz geringer Mengen sublimierten

[1] Hans Meyer, Ch. Ztg., *33*, 1036 (1909). — In einem alten Patent — D. R. P. 7991, 1878 — werden für Kondensationen (Fuchsinschmelze) Doppelchloride von Aluminiumchlorid, Zinkchlorid und Eisenchlorid empfohlen, ohne aber hier, nach Friedländer, Fortschr. der Teerf., *1*, 48, Vorteile zu bieten.

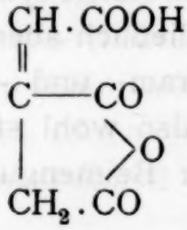
Eisenchlorids gemildert und dadurch die Darstellung reiner, krystallisierender Paraxyloylbenzoesäure ermöglicht wird. In anderen Fällen ist dagegen nur ganz frisch bereitetes, also vollkommen unzersetztes, Aluminiumchlorid brauchbar, während hinwiederum nach Biltz,[1] V. Meyer[2] und R. Scholl[3] die minder reine Handelsware oder feuchtes, beziehungsweise krystallwasserhaltiges Produkt dem reinen Präparat an Kondensationswirkung überlegen sein kann.

Die Oxydation des Trinitrotriphenylmethans zum entsprechenden Carbinol gelingt nach E. und O. Fischer nur dann, wenn das als Reagens dienende Chromsäureanhydrid Spuren von Schwefelsäure enthält.[4]

Natriumamalgam soll keine fremden Metalle, namentlich aber kein Eisen, aber auch keine Kohle enthalten.[5]

Die Zahl derartiger Beobachtungen ließe sich noch leicht vermehren; es sei nur noch ein bemerkenswerter Fall erwähnt, den in jüngster Zeit Norman Bland und Jocelyn Field Thorpe mitgeteilt haben,[6] weil hier die Verhältnisse eine gewisse Ähnlichkeit mit den später zu beschreibenden haben.

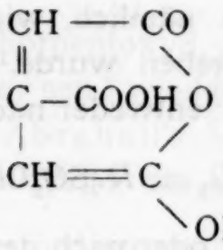
Wird Aconitsäure mit Acetylchlorid behandelt, das Spuren von Phosphortrichlorid enthält (Kahlbaum's Präparat II), so wird sie rasch in die bei 76° schmelzende Anhydrosäure



verwandelt. Wenn dagegen reines Acetylchlorid angewendet wird, findet langsamere Anhydridbildung statt und das Reaktionsprodukt ist die bei 133° schmelzende Hydroxyanhydrosäure

---

[1] Berl. Ber., *26*, 1960 (1893).
[2] Berl. Ber., *29*, 847 (1896).
[3] Berl. Ber., *32*, 3492 (1899).
[4] Berl. Ber., *37*, 3356 (1904).
[5] Siehe Hans Meyer, Analyse und Konst. Best., II. Aufl., 941 (1909).
[6] Proc. chem. soc., *28*, 131 (1912).



Behandelt man die bei 76° schmelzende Säure weiter mit reinem Acetylchlorid, so erhält man aus ihr die bei 133° schmelzende isomere Säure.

Eine Gruppe von Reaktionen, die besonders häufig unerwartete Anomalien zeigt, ist nun die Säurechloridbildung, wie der eine von uns mit Turnau vor einiger Zeit ausgeführt hat.[1]

Es wurden schon damals Mitteilungen über das Verhalten der Sulfosäuren bei der Einwirkung chlorierender Mittel in Aussicht gestellt, die im nachstehenden gemacht werden sollen.

Als erster hat Knoevenagel[2] auf die Schwierigkeiten aufmerksam gemacht, die man gelegentlich bei der Darstellung von Benzolsulfochlorid hat. Er schreibt: »Erwähnt sei, daß sich das analysenreine benzolsulfosaure Natrium mit Phosphorpentachlorid nicht so leicht umsetzt, wie angegeben wird .... Unreines Benzolsulfochlorid reagiert sehr viel leichter. Was für Stoffe die Umsetzung in den unreinen Salzen erleichtern, ist nicht ermittelt.« Auch bei der Darstellung des Chlorids der Benzoltrisulfosäure können sich Schwierigkeiten einstellen, wie uns seinerzeit J. Pollak in Wien privatim mitgeteilt hat.

Während in diesen Fällen die Verminderung der Reaktionsfähigkeit durch die Qualität der Sulfosäure oder ihrer Salze bedingt wird, das Reagens aber mit anderen Proben derselben Säure oder ihrer Salze in normaler Weise reagiert, haben wir beim Einwirkenlassen von Thionylchlorid auf aromatische Sulfosäuren und deren Salze wiederholt in der wechselnden Qualität des Chlorierungsmittels die Ursache für die Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes gefunden, der hier nicht nur quantitativ, sondern sogar qualitativ verändert werden kann.

---

[1] Berl. Ber., *42*, 1163 (1909).

[2] Berl. Ber., *41*, 3325 Anm. (1908).

Thionylchlorid kann nämlich, wie schon in einer vorläufigen Mitteilung angegeben wurde,[1] in zweifacher Weise mit Sulfosäuren reagieren; entweder nach der Gleichung:

$$R.SO_3H + SOCl_2 = R.SO_2Cl + SO_2 + HCl$$

unter Säurechloridbildung oder nach dem Schema

$$2\,R.SO_3H + SOCl_2 = \begin{matrix} R.SO_2 \\ R.SO_2 \end{matrix}\!\!>O + SO_2 + 2\,HCl$$

unter Säureanhydridbildung.

Letztere Reaktion ist besonders interessant, weil sie in bequemer Weise zu den Vertretern einer bisher nur sehr wenig bekannten Körperklasse führt.

Allgemeines über die Anhydride der aromatischen Sulfosäuren.

Das Anhydrid der Benzolsulfosäure hatte offenbar bereits Hübner in Händen, als er benzolsulfosaures Silber mit Benzolsulfochlorid bei 160° reagieren ließ.[2] Er konnte es aber nicht isolieren, da der von ihm benutzte Äther alkoholhaltig war, denn das Benzolsulfosäureanhydrid reagiert in diesem Falle momentan unter Esterbildung. Hübner gibt freilich an, daß sein Äther vollkommen wasser- und alkoholfrei war, und meint, daß das primär entstandene Anhydrid mit dem Äther reagiert habe; nach unseren Erfahrungen greift aber das Anhydrid reinen Äther durchaus nicht an.

Später wiederholte Abrahall[3] die Hübner'schen Versuche und benutzte als Extraktionsmittel Chloroform. Allein auch er war nicht glücklicher als sein Vorgänger, denn das von ihm als Anhydrid beschriebene und von Beilstein als solches registrierte Produkt ist nichts anderes als wasserfreie Benzolsulfosäure. Erst Billeter jun.[4] gelang es, bei der Einwirkung von cyansaurem Silber auf Benzolsulfochlorid bei 140° neben Benzolsulfonylisocyanat das Sulfonsäureanhydrid zu erhalten,

---

[1] Hans Meyer, Ch. Ztg., *33*, 1036 (1909).

[2] Ann., *223*, 244 (1884).

[3] Soc., *49*, 692.

[4] Berl. Ber., *38*, 2015 (1905).

das mittels über Phosphorpentoxyd destillierten Äthers isoliert werden konnte. Billeter sen.[1] wiederholte andrerseits die Versuche Hübner's und Abrahall's bei 180° und erhielt nunmehr auch auf diesem Wege das wiederholt vergeblich gesuchte Derivat.

Außer der Benzolsulfosäure sind von aromatischen Sulfosäuren nur einige der mehrfach halogensubstituierten zur Anhydridbildung gezwungen worden. Es sind dies die *p*-Dibrom- und 1.2.4-Tribrombenzolsulfonsäure von Rosenberg,[2] vielleicht auch die symmetrische Tribrombenzolsulfonsäure,[3] endlich die *p*-Dichlor- und die *p*-Chlorbrombenzolsulfonsäure.[4]

Dargestellt wurden alle diese Derivate bei der Sulfonierung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure oder Pyroschwefelsäure.

In der Einwirkung von Thionylchlorid hat man nun, wie weiter oben ausgeführt wurde, ein Mittel, fast alle aromatischen Sulfosäuren in ihre Anhydride zu verwandeln: und zwar hat es sich gezeigt, daß oft jene Säuren, die in freier Form Anhydrid ergeben, in Form der Alkalisalze nicht zur Reaktion gebracht werden können, jene Säuren dagegen, welche in freier Form Säurechlorid geben, als Alkalisalze zur Reaktion gebracht, Anhydrid liefern. Daneben entstehen freilich stets mehr oder weniger große Mengen von Chlorid, das eben aus primär entstandenem Anhydrid durch weitere Einwirkung des Chlorierungsmittels entsteht und so auch durch Phosphorchloride erhalten werden kann.[5]

Aus einzelnen Säuren indes, wie den drei Xylolsulfosäuren und der α-Naphtalinsulfosäure wurde bisher immer nur ausschließlich das Chlorid erhalten, einerlei ob die freie Säure oder eines ihrer Salze zur Anwendung kam.

---

[1] Berl. Ber., *38*, 2018 (1905).

[2] Rosenberg, *19*, 652 (1886).

[3] Reinke, Ann., *186*, 273 (1877); Bässmann, Ann., *191*, 213 (1877).

[4] Armstrong, Proc. chem. soc., 1892, 41.

[5] Beim Erhitzen der Sulfosäuren mit Thionylchlorid unter Druck wird der Sulforest gegen Chlor ausgetauscht. Hierüber gedenke ich nächstens mit R. Beer zu berichten. H. M.

Diese anscheinend so einfachen Verhältnisse werden nun bei gewissen Säuren dadurch kompliziert — und damit gelangen wir wieder in das Gebiet der eingangs besprochenen Reaktionsanomalien —, daß die Qualität des verwendeten Thionylchlorids den Verlauf der Reaktion quantitativ und qualitativ beeinflussen kann. So gibt die Mesitylensulfosäure mit reinem Thionylchlorid und mit manchen Handelssorten ausschließlich Chlorid; andere Präparate liefern ein Gemisch wechselnder Mengen von Anhydrid und Chlorid.

Von den verschiedenen Verunreinigungen oder Katalysatoren, die wir nach diesen Konstatierungen in Anwendung brachten, um die Geschwindigkeit der zur Anhydridbildung führenden Reaktion zu vergrößern oder jene der chloridbildenden Reaktion zu verringern (es kamen natürlich nur Stoffe in Betracht, die im käuflichen, destillierten Thionylchlorid enthalten sein können, wie Schwefeltrioxyd, Pyrosulfurylchlorid, Schwefelmono- und -dichlorid, Phosphortri- und -pentachlorid, Phosphoroxychlorid und Eisenchlorid), erwies sich ausschließlich das Schwefeldichlorid als wirksam. Wurde reines Thionylchlorid über Schwefeldichlorid destilliert, so erlangte es stets wieder die Fähigkeit, Mesitylensulfosäureanhydrid zu bilden.

Merkwürdigerweise verhält sich nun die Pseudocumolsulfosäure der isomeren Säure gerade entgegengesetzt; mit reinem Thionylchlorid und jener Handelsware, die aus Mesitylensulfosäure nur Chlorid entstehen läßt, erhält man hier Anhydrid; verunreinigtes Thionylchlorid liefert dagegen ausschließlich Chlorid!

Pseudocumolsulfosaures Natrium ergibt in allen Fällen Gemisch von Anhydrid und Chlorid.

Um zu erkennen, ob die Reaktion auf dem Wege: Sulfosäure — Anhydrid — Chlorid verlaufe oder ob zwei Reaktionen: Sulfosäure — Chlorid und Sulfosäure — Anhydrid unabhängig voneinander konkurrieren, haben wir Mesitylensulfosäureanhydrid, das vollkommen chloridfrei war, mit einem Thionylchlorid, das das gleiche Quantum Mesitylensulfosäure innerhalb zweier Stunden in einem gleichzeitig angestellten Parallelversuche vollständig in Chlorid verwandelte, längere Zeit gekocht. Nach 15 Stunden waren noch 13·3% unveränderten Anhydrids

isolierbar. Bei einem zweiten Versuche mit einem anderen Reagens, das ebenfalls die freie Säure in kurzer Zeit vollkommen in ihr Chlorid überführte, waren nach 5 Stunden noch 70% Anhydrid unverändert geblieben. Man ist danach wohl berechtigt, anzunehmen, daß die Bildung des Chlorids im wesentlichen direkt, nicht über das Anhydrid erfolgt.

Eigenschaften der Sulfosäureanhydride.

Die Anhydride der aromatischen Sulfosäuren sind farblose oder höchstens ganz schwach gelbliche, meist gut krystallisierende, neutrale Substanzen, die gegen Wasser und schwache Alkalien von bemerkenswerter Beständigkeit sind. Mit Alkoholen, Ammoniak und Aminen reagieren sie fast momentan unter Bildung der entsprechenden Derivate. Sie besitzen in der Regel keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern verkohlen bei höherer Temperatur. Sie lassen sich gut sulfonieren und nitrieren. In den indifferenten Lösungsmitteln sind sie im allgemeinen schwer löslich und lassen sich dadurch leicht besonders durch Extraktion mit reinem Äther von den Säurechloriden trennen.

Was speziell das Verhalten des Benzolsulfosäureanhydrids gegen Wasser anbelangt, so ist dasselbe ein sehr merkwürdiges. Wie schon erwähnt, wird das Anhydrid von wasserhaltigen Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Äther, äußerst rasch hydratisiert. Auch wenn man das reine, trockene Präparat in einer nicht hermetisch, also z. B. nur durch einen Korkstopfen verschlossenen Eprouvette aufbewahrt, erniedrigt es sehr rasch seinen Schmelzpunkt und zerfließt nach einiger Zeit zu Benzolsulfosäure.

Dagegen kann man es mehrere Tage lang mit viel Wasser in offenen Gefäßen stehen lassen, ja sogar gelinde erwärmen, ohne daß es wesentlich verändert würde. Natürlich ist ein Hauptgrund, weshalb das Benzolsulfosäureanhydrid im letzteren Falle soviel langsamer reagiert, darin zu suchen, daß es in Wasser sehr wenig löslich ist; aber dieser Umstand reicht nicht zur Erklärung aus, um so weniger, als man auch sonst der Erscheinung begegnet, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Säureanhydriden ganz außerordentlich von der Art der Lösungsgenossen beeinflußt wird.

So haben G. Egerer und Hans Meyer vor kurzem[1] mitgeteilt, daß das Anhydrid der 4-Chlorphtalsäure durch wasserhaltigen Äther sofort in das zugehörige Hydrat verwandelt wird, während es sonst, z. B. beim Liegen an feuchter Luft, wochenlang unverändert bleibt, wie aus der Konstanz des Schmelzpunktes hervorgeht und auch durch die Titration erwiesen werden konnte.

Phthalsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid lassen sich zum Teil unverändert in viel Wasser lösen[2] und für das Essigsäureanhydrid haben vor wenigen Wochen Orton und Jones gezeigt,[3] daß diese Substanz als Medium, in dem die Hydrolyse stattfinden soll, sich auffallend refraktär verhält, »pure acetic anhydride is a curiously unfavourable medium for its own reaction with water«.

Es wäre interessant, diese Erscheinungen noch genauer messend zu verfolgen.

Analytisches.

Die Bestimmung des Schwefels in den nachfolgend beschriebenen Sulfosäurederivaten verursachte zum Teil erhebliche Schwierigkeiten.

So verpuffte das Mesitylensulfosäureanhydrid, wenn versucht wurde, es nach der Methode von Liebig und Du Menil zu analysieren. Die Methode von Carius gab, auch wenn der Salpetersäure Brom zugesetzt wurde, durchgängig zu niedrige Resultate, obwohl Röhren von besonders resistentem Glas benutzt wurden, die auf 400° erhitzt werden konnten.

Schließlich führte die Asboth'sche Methode in allen Fällen zum Ziel, wenn die Erhitzung sehr vorsichtig ausgeführt wurde.

Wir erhitzten eine Stunde lang im Aluminiumheizblock von Stähler, wobei die Temperatur sehr langsam auf 400° gebracht wurde, dann im elektrischen Muffelofen, erst auf dunkle und schließlich auf helle Rotglut, auch eine Stunde lang.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *34*, 82 (1913).

[2] Van de Stadt, Z. phys., *41*, 362 (1902).

[3] Soc., *101*, 1708 (1912).

Die Halogenbestimmungen wurden nach der Kalkmethode in der Ausführungsform von Piria und Schiff vorgenommen. Es bildet sich dabei durch die Reduktion der Sulfogruppe Schwefelcalcium. Man muß daher, um die Bildung von schwer zu entfernendem Schwefelsilber zu verhindern, nach dem Auflösen des Kalks in verdünnter Salpetersäure vor dem Ansäuern und Zusetzen des Silbernitrats mit Wasserstoffsuperoxyd kochen, stark eindampfen, wieder verdünnen und nach dem Erkalten erst die Operation in üblicher Weise zu Ende führen, ebenso wie dies von Treadwell für das Arbeiten mit gipshaltigem Kalk vorgeschrieben wurde.

Reinigung des Thionylchlorids.

Um zunächst das Thionylchlorid von der Hauptmenge der Verunreinigungen zu befreien, haben wir es über Chinolin oder Dimethylanilin[1] destilliert. Das so erhaltene Produkt ist aber immer mehr oder weniger gelb gefärbt. Vollkommen farblos wird es erhalten, wenn man es langsam über Leinöl, eventuell noch über reinem Bienenwachs destilliert.

So bereitetes Chlorid gibt mit Triphenylchlormethan keine Reaktion und enthält, soweit wir beobachten konnten, keinerlei katalytisch wirkende Verunreinigungen.

Experimentelles.

Benzolsulfosäureanhydrid.

Reine, krystallwasserhaltige Säure wurde mit überschüssigem Thionylchlorid erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt Lösung ein. Kühlt man jetzt mit einer Kältemischung, so krystallisiert die wasserfreie Benzolsulfosäure in schönen Krystallen aus. Erhitzt

[1] Nach Besthorn (Berl. Ber., *42*, 2697 [1909]) soll Dimethylanilin explosionsartig mit Thionylchlorid reagieren, so daß er vor seiner Anwendung warnen zu müssen glaubt. Ich habe diese Reinigungsmethode unzählige Male ausgeführt und nie den geringsten Anstand gehabt. Immerhin ist das ebensogut brauchbare, von Besthorn für diesen Zweck empfohlene Chinolin als billiger und weniger unangenehm riechend vielleicht vorzuziehen.

H. M.

man weiter, so ist nach einiger Zeit die Säure verschwunden und, wenn man nun nach dem Erkalten auf Eiswasser gießt, scheidet sich in der Regel ein krystallinisches, farbloses Produkt ab, das nach dem Waschen mit eiskaltem Wasser und Abpressen mit Filterpapier im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann mit absolutem Äther ausgekocht wird.

Das in mehr oder geringer Menge entstandene Benzolsulfosäurechlorid bleibt im Äther gelöst, das schwerer lösliche Anhydrid fällt in schönen Krystallen aus, die nach Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt und nach allen Reaktionen mit einem nach Billeter sen. dargestellten Präparat identisch waren.

Der Schmelzpunkt des Benzolsulfosäureanhydrids ist außerordentlich leicht schon durch Spuren von Verunreinigungen, namentlich von Chlorid oder Hydrat, veränderlich. Von 90 bis 91° geht er beim Aufbewahren rasch auf zirka 70° herab und das ist auch der Schmelzpunkt, den die mittels Thionylchlorids dargestellten Proben zumeist zeigen.

Erhitzt man das Anhydrid mit wässerigem Ammoniak, so geht es sehr rasch in ein Gemisch gleicher Teile von bei 150° schmelzendem Benzolsulfonamid über, das in Krystallen ausfällt, und von Benzolsulfonsäure, die als Ammoniumsalz in Lösung bleibt. Das Amid blieb, mit aus Chlorid dargestelltem Produkt vermischt, in bezug auf den Schmelzpunkt unverändert.

Mit Äthyl- und Methylalkohol erhält man die entsprechenden Ester in der erwarteten Menge.

Während bei der Mehrzahl der Versuche mit Benzolsulfosäuren verschiedenster Provenienz und mit Thionylchlorid verschiedener Marken und von mehr oder weniger sorgfältiger Reinigung, mit größerem und geringerem Überschusse des Reagens und bei längerem und kürzerem Kochen Anhydrid mit meist verhältnismäßig geringen Beimengungen von Chlorid resultierte, erhielten wir, unter anscheinend gleichen Bedingungen, hie und da überwiegend Chlorid und manchmal ausschließlich dieses Derivat.

Versuche, den Gang der Reaktion durch absichtlichen Zusatz von Anhydrid oder von Chlorid zu beeinflussen, blieben

ebenso ergebnislos als solche, durch Erhitzen von Benzolsulfochlorid mit Thionylchlorid und Benzolsulfosäure oder benzolsulfosaurem Natrium zum Anhydrid zu kommen.

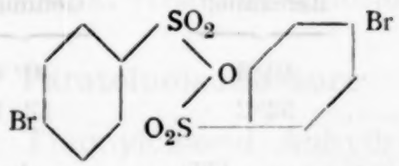
Benzolsulfosaures Natrium und Kalium werden, auch bei lange Zeit fortgesetztem Kochen, von Thionylchlorid nicht angegriffen; benzolsulfosaures Silber dagegen reagiert leicht und bildet ausschließlich Chlorid.

Parabrombenzolsulfosäureanhydrid.

10 *g* Säure wurden mit 20 cm^3 Thionylchlorid (Grießheim) 2 Stunden lang zu lebhaftem Sieden erhitzt. Nach dem Eingießen der klaren erkalteten Lösung in Eiswasser, Abpressen der ausgeschiedenen Reaktionsprodukte auf Ton und Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum wurde mit absolutem Äther ausgekocht. Beim Erkalten des Äthers schied sich eine reichliche Menge glänzender, glasheller, dicker Krystalle ab, die durch nochmaliges Lösen in viel heißem Äther von den letzten Spuren anhaftenden, in Äther sehr viel leichter löslichen, Parabrombenzoylchlorids befreit wurden.

Das so erhaltene Produkt zeigte, wie die meisten Sulfosäureanhydride, nur bei raschem Erhitzen leidlich konstanten Schmelzpunkt (164 bis 167° unter Zersetzung).

Die Analyse lieferte der Formel



entsprechende Werte.

I. 0·3156 *g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben nach Asboth 0·3218 *g* Bariumsulfat.
II. 0·2308 *g* gaben nach Piria-Schiff 0·1925 *g* Bromsilber.
III. 0·4895 *g* » » » 0·4063 *g* »

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
S.....	14·1	14·0	—	—
Br.....	35·1	—	35·5	35·3

Das Parabrombenzolsulfosäureanhydrid ist in kaltem Äther und anderen indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Petroläther) schwer löslich. Mit Alkohol und wässerigem Ammoniak reagiert es in normaler Weise. Gegen kaltes Wasser ist es recht beständig.

Die Mutterlauge von der Darstellung des Anhydrids enthält nicht unbeträchtliche Mengen des in Äther leicht löslichen Parabrombenzoylchlorids, dessen Schmelzpunkt zu 72 bis 73° bestimmt wurde. Hübner und Alsberg finden den Schmelzpunkt 75°.

2.5.1-Paradibrombenzolsulfosäureanhydrid.

Die Darstellung erfolgt in der für das einfach bromierte Produkt angegebenen Weise, nur ist es noch nötig, das Rohprodukt, nachdem es mit Wasser säurefrei gewaschen ist, noch mit kaltem Alkohol, Äther und Benzol zu digerieren, um Nebenprodukte zu entfernen, die von der schwer vollkommen zu reinigenden Säure stammen. Das so gereinigte Anhydrid, das auch in heißem Äther sehr schwer löslich ist, erwies sich nach dem Trocknen im Vakuum als vollkommen rein.

0·3816 *g* lieferten 0·2883 *g* Bariumsulfat.
0·1748 *g* lieferten 0·2142 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
S.....	10·5	10·4
Br.....	52·2	52·1

Das Anhydrid ist gegen Wasser, auch in der Hitze, sehr beständig. Auch Alkohol und Ammoniak reagieren nur langsam. Es hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern verkohlt bei höherer Temperatur.

Das als Nebenprodukt erhaltene Säurechlorid läßt sich leicht aus Äther umkrystallisieren und besitzt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Wie schon einleitend erwähnt wurde, hat Rosenberg das Anhydrid der Dibrombenzoesäure erstmalig dargestellt; er erhielt es als amorphen Niederschlag beim Einwirkenlassen von geschmolzener Pyroschwefelsäure auf *p*-Dibrombenzol.

Das nach unserem Verfahren dargestellte Produkt, dessen oben angeführte Eigenschaften im übrigen mit denen des nach Rosenberg dargestellten übereinstimmen, bildet ein krystallinisches Pulver.

Metanitrobenzolsulfosäureanhydrid.

10 *g* der Säure wurden mit 25 cm^3 Thionylchlorid während einer Stunde zum lebhaften Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt, im wesentlichen Anhydrid, neben etwas Chlorid, wurde mit Äther ausgekocht, in dem sich fast nur das Chlorid löst. Der Rückstand bildet ein farbloses kleinkrystallinisches Pulver, das chlorfrei war und den für das Nitrobenzolsulfosäureanhydrid berechneten Schwefelgehalt besitzt.

0·3092 *g* lieferten 0·3635 *g* Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
S	16·5	16·2

Das Nitrobenzolsulfosäureanhydrid ist in Äther und Benzol sehr schwer löslich. Gegen Wasser ist es recht beständig. Es kann aus viel Äther in kleinen farblosen Krystallen erhalten werden, deren Zersetzungspunkt bei 130 bis 140° liegt.

Das als Nebenprodukt erhaltene Chlorid schmolz bei 58°.

Paratoluolsulfosäure

liefert mit reinem Thionylchlorid Anhydrid neben Chlorid, sonst nur Chlorid. Das Anhydrid bildet aus Äther, in dem es ziemlich leicht löslich ist (ebenso wie in heißem Thionylchlorid) glasglänzende schöne Krystalle, die bei 122 bis 125° unzersetzt schmelzen.

Mesitylensulfosäureanhydrid.

Es ist schon im allgemeinen Teile hervorgehoben, wie die Darstellbarkeit dieses Produktes von der Qualität des verwendeten Thionylchlorids abhängig ist. Ein von Kahlbaum geliefertes Reagens und alle aus der Fabrik Grießheim stammenden Proben lieferten Gemische von Anhydrid mit mehr

oder weniger Chlorid; nach dem Destillieren über Bienenwachs verlor derartiges Thionylchlorid die Fähigkeit, Anhydrid zu bilden, und verwandelte die Säure quantitativ in das Chlorid. Destillierte man derartig gereinigtes Thionylchlorid über Schwefeldichlorid, so wurde mit demselben wieder Anhydrid (neben Chlorid) erhalten. Gegen mesitylensulfosaures Natrium verhielten sich die diversen Thionylchloridsorten ebenso wie gegen die freie Säure.

Wir haben diese Versuche oftmals und immer mit dem gleichen Erfolge ausgeführt.

Das Mesitylensulfosäureanhydrid bildet hübsche, glänzende Krystalle, die in Äther sehr schwer löslich sind und deshalb leicht durch Auskochen von Chlorid befreit werden können.

Ein derartiges, nicht nochmals umkrystallisiertes Produkt, das sich als chlorfrei erwiesen hatte, wurde mit Alkohol befeuchtet und mit titrierter $^n/_5$-Kalilauge durch Kochen am Rückflußkühler verseift.

1·550 *g* verbrauchten 40·2 *cm*³ Lauge. Berechnet 40·6 *cm*³.
2·526 *g* verbrauchten 65·1 *cm*³ Lauge. Berechnet 66·1 *cm*³.
0·2030 *g* lieferten nach Asboth 0·2513 *g* Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
S	17·0	16·8

Das Anhydrid schmilzt bei raschem Erhitzen bei 150 bis 160° unter Verkohlung.

Pseudocumolsulfosäureanhydrid.

Die Darstellung der für unsere Versuche notwendigen Säure erfolgte im wesentlichen nach der von Herzfeld[1] angegebenen Vorschrift.

Die krystallwasserhaltige Säure löst sich leicht in heißem Thionylchlorid, das nach dem Erkalten die wasserfreie Säure auskrystallisieren läßt.

---

[1] Dissertation, München 1908, p. 12.

Kocht man längere Zeit mit Grießheim'schem oder sonstigem »chloridbildendem« Thionylchlorid, so erhält man ausschließlich dieses bei 60 bis 61° schmelzende, schon von Radloff beschriebene Derivat.

Wenn man aber die Reaktion mit reinem oder jenem Reagens ausführt, das mit Mesitylensulfosäure Chlorid gegeben hatte, so erhält man, neben etwas Pseudocumolsulfosäurechlorid, das Anhydrid dieser Säure.

Pseudocumolsulfosaures Natrium lieferte in allen Fällen ein Gemisch von Anhydrid und Chlorid.

Es liegen also hier die Bildungsverhältnisse des Anhydrids gerade entgegengesetzt jenen des entsprechenden Mesitylensulfosäurederivates!

Das Pseudocumolsulfosäureanhydrid läßt sich aus absolutem Äther und aus Thionylchlorid umkrystallisieren und bildet schöne, mehrere Millimeter große, glasglänzende, farblose Krystalle.

Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak geht es in das von Jacobsen beschriebene Amid vom Schmelzpunkt 179 bis 181° über.

Da es in Äther relativ leicht löslich ist, ist seine Reinigung von gleichzeitig entstandenem Chlorid mit nennenswerten Verlusten verbunden.

0·3358 *g* lieferten 0·4060 *g* Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
S	16·8	16·6

α-Naphtalinsulfosäure

und ebenso α-naphtalinsulfosaures Natrium werden durch Thionylchlorid ausschließlich in das Chlorid verwandelt, das aber, auf diese Art erhalten, auch durch Umkrystallisieren aus Benzol etc. nie ganz rein und vom scharfen Schmelzpunkt erhalten wird, sondern immer etwas gefärbt bleibt und unscharf gegen 63° schmilzt.

β-Naphtalinsulfosäureanhydrid.

Kocht man β-Naphtalinsulfosäure mit überschüssigem Thionylchlorid, so geht sie nach kurzer Zeit in Lösung. Nach etwa einer Viertelstunde färbt sich die Lösung grünlichschwarz und beginnt nach weiterem Kochen weißliche Krystalle des Anhydrids auszuscheiden. Man gießt nach dem Erkalten in Wasser und kocht das Reaktionsprodukt nach dem Trocknen mit absolutem Äther aus, wodurch etwas Chlorid (Schmelzpunkt 73 bis 74°) entfernt wird.

Das zurückbleibende, kleinkrystallinische, schwach gelbliche Anhydrid erwies sich als chlorfrei und lieferte bei der Analyse etwas zu hohe Schwefelwerte, die aber an der Identität dieser Substanz doch keinen Zweifel lassen.

0·4672 *g* lieferten 0·5642 *g* Bariumsulfat.
0·3377 *g* lieferten 0·4066 *g* Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
S	16·1	16·6	16·5

α-Anthrachinonsulfosäure.

Die bisher noch nicht beschriebene α-Anthrachinonsulfosäure wurde aus dem nach Schmidt dargestellten Kaliumsalze über das in Wasser fast unlösliche Bariumsalz durch Zersetzung des letzteren mit Schwefelsäure gewonnen.

Sie bildet zitronengelbe kleine Krystalle (aus Benzol oder Chlorbenzol) vom Schmelzpunkt 210 bis 211°.

Mit Thionylchlorid (Grießheim) gekocht, liefert die Säure sehr leicht und ausschließlich das Chlorid, das aus Aceton in schönen gelben Krystallen vom Schmelzpunkte 203 bis 204° erhalten wird.

0·2751 *g* gaben 0·2055 *g* Bariumsulfat.
0·3135 *g* ergaben 0·1472 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
S	10·5	10·3
Cl	11·6	11·6

β-Anthrachinonsulfosäure.

Reines »Silbersalz« wurde mittels Bleiacetat in das Bleisalz verwandelt und durch dessen Zersetzung die freie Sulfosäure dargestellt.

Beim Erhitzen mit Thionylchlorid wurde ausschließlich das Chlorid erhalten, das, aus Toluol krystallisiert, bei 185 bis 187° schmolz und alle Eigenschaften, die Houl von diesem Derivat beschrieben hat, zeigte.

1.4.2-Chlornitrobenzolsulfosäure

lieferte mit Grießheim'schem Thionylchlorid Anhydrid.

Kleine, fast farblose Krystalle (aus Äther), die unter Zersetzung bei 120 bis 125° schmelzen.

Die Analyse der chlorfreien Substanz lieferte etwas zu hohe Werte für den Schwefelgehalt.

0·2250 *g* gaben 0·2469 *g* Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
S	14·0	14·5

Es wurden noch einige andere Sulfosäuren auf ihr Verhalten gegen Thionylchlorid untersucht. Von diesen lieferte Äthylsulfonsäure das ölige Chlorid und β-Pyridinsulfosäure konnte nicht zur Reaktion gebracht werden.

Verhalten des Dibenzoyl-1, 5-dibenzylaminoanthrachinons gegen alkalisches Natriumhydrosulfit

von

Chr. Seer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1913.)

Im theoretischen Teile meiner letzten Abhandlung[1] »Über das anormale Verhalten einiger Anthrachinonderivate gegen alkalische Reduktionsmittel« habe ich erwähnt, daß das durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1, 5-Dibenzylaminoanthrachinon entstehende Dibenzoyl-1, 5-dibenzylaminoanthrachinon im Gegensatz zu dem nicht benzoylierten Körper mit alkalischem Natriumhydrosulfit eine rote küpenartige Lösung gibt. Ich berichtige diese infolge der Verwechslung zweier Präparate irrtümlich gemachte Angabe dahin, daß auch der Dibenzoylkörper durch alkalische Reduktionsmittel nicht angegriffen wird (vgl. Seer und Weitzenböck, Monatshefte für Chemie, *31*, 385 [1910]).

[1] Monatshefte für Chemie, *33*, 539 (1912).

Chemische Studien über Rhizostoma Cuvieri

von

R. v. Zeynek.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1912.)

Es ist auffallend, daß über die wohl jeden Besucher der See durch ihre schönen Formen fesselnden Medusen nur wenig chemische Untersuchungen vorliegen. Sehr einladend ist allerdings das Arbeiten mit ihnen nicht; bekannt sind die heftigen Nesselausschläge, durch welche manche Medusen dem Badenden lästig, sogar gefährlich werden,[1] andrerseits erfordert die gallertige Beschaffenheit ihres Organismus, von welcher wohl die Bezeichnung »Quallen« herrührt, die leichte Zersetzlichkeit, welche man an jenen Medusen beobachten kann, die eine Welle an den Strand geworfen hat, ein rasches Verarbeiten des gewonnenen Materials, was an der See vielfach großen Schwierigkeiten unterliegt. Dieses ist gegenwärtig mit den Mitteln, welche die Munifizenz der hohen kaiserl. Akademie der Wissenschaften zur Verfügung gestellt hat, an der k. k. Zool. Station von Triest ermöglicht. Den Herren der Triester k. k. Zool. Station, insbesonders Herren Prof. Dr. C. J. Cori und dem früheren Assistenten Prof. Dr. A. Steuer, erlaube ich mir für ihr Entgegenkommen bei der Beschaffung reichlichen Materials und für manche Winke den herzlichsten Dank auszudrücken.

Wiewohl gelegentlich in der Bucht von Triest die Meduse *Rhizostoma Cuvieri* in großen Schwärmen vorkommt, wechselt

[1] O. Taschenberg, Die giftigen Tiere, p. 47. Stuttgart, Enke, 1909.

doch ihr Vorkommen daselbst, so daß in manchen Jahren nur eine sehr geringfügige Ausbeute, trotz sorgfältigen Durchsuchens weiter Seestrecken, erhalten werden konnte.

Außer *Rhizostoma* sind als häufig in größeren Mengen im Triester Golf vorkommende Quallen *Aequorea forskalia* und *Aurelia aurita* anzuführen. Auch diese wurden in größerer Menge gesammelt und verarbeitet. Die vorliegende Mitteilung soll sich vorwiegend auf *Rhizostoma* erstrecken.

A. Giftwirkung.

Was über die Giftwirkung von Medusen bekannt ist, findet sich im Buche[1] Taschenberg's, Die giftigen Tiere, p. 39 bis 54, zusammengestellt. Übereinstimmend werden als Träger der Reiz-, respektive Giftwirkungen die Nesselkapseln angenommen.

Chemische Untersuchungen über die Giftstoffe von *Physalia*[2] sind durch Portier und Richet ausgeführt. *Physalia* ist eine als giftig bekannte und gefürchtete Meduse der südlichen Meere. Durch die beiden Autoren wurde ein bei 55° unwirksam werdendes, nicht dialysierbares Toxin gefunden, welches durch Alkohol gefällt wird; wegen seiner anästhesierenden, schlafmachenden Wirkung wurde es Hypnotoxin genannt. Ein analoges oder identisches Gift fanden die beiden Autoren in anderen Coelenteraten. Besser bekannt als das Hynotoxin sind durch Richet's[3] Arbeiten die Giftstoffe der Seenesseln (Actinien). Richet isolierte aus Actinien ein gegen Erhitzen auf 105° ziemlich beständiges, alkohollösliches »Thalassin«, welches Jucken und Urticaria erzeugt, ein alkoholunlösliches »Congestin«, welches Erbrechen, Diarrhöe, Kongestionen, Atemlähmung bewirkt. Beide Substanzen verhalten sich zueinander wie Antitoxin zu Toxin; für Congestin wurde Anaphylaxie beobachtet. Thalassin wurde krystallisiert dargestellt, es hat in chemischer und physikalischer Hinsicht eine außerordentliche Ähnlichkeit mit Leucin. Beim Umkrystallisieren verlieren die Leucinkrystalle ihre Giftwirkung. Richet

---

[1] Vgl. auch Faust, Die tierischen Gifte. Braunschweig, Vieweg, 1906.

[2] Comptes rendus, Paris, *134*, 247.

[3] C. R. soc. biol., *55*, 240, 707, 1071; *56*, 302, 775; *58*, 109. Ann. Inst. Pasteur, *24*, 609.

bemerkt[1] aber, daß weder die Velellen noch die Medusen ähnliche Substanzen gegeben, respektive in ihren alkoholischen Extrakten deutliche Juckwirkungen gezeigt haben.

Perret[2] erhielt aus Actinien Thalassin und Congestine, aus den alkoholischen Extrakten Leucin, an welchem noch etwas Thalassin haftete, wodurch seine juckende Eigenschaft herrührte. Schließlich hat Lojacono[3] in der Rippenqualle *Beroe forskalii*, u. zw. sowohl in den Geweben wie in der abgesonderten schleimigen Substanz ein congestinähnliches Gift gefunden, dieses als einen stickstoffhaltigen, nicht eiweißartigen Körper erkannt, darin ein Alkaloid vermutet. Betreffend die Rippenquallen ist aber zu bemerken, daß sie eine Sonderstellung insofern einnehmen, als sie Klebezellen besitzen, die ihrer Funktion nach die Nesselkapseln zu vertreten scheinen, aber morphologisch anders zu beurteilen sind (Taschenberg, l. c., p. 39). So dürfen wohl Lojacono's Erfahrungen nicht ohneweiters auf die eigentlichen Nesseltiere übertragen werden.

Eine Giftwirkung, wie sie von *Physalia* geschildert wurde (auch *Chrysaora* verursacht bei Berührung ihrer Nesselfäden einen intensiven Juckreiz), konnte von uns mit Rhizostomen nicht beobachtet werden. Wird eine *Rhizostoma* aus dem Wasser herausgehoben, so beginnt von der ganzen Körperoberfläche, besonders intensiv von den sogenannten Schulter- und Armkrausen eine reichliche Schleimabsonderung.

Der Schleim enthält bei mikroskopischer Betrachtung eine Unzahl von Nesselfäden, auf der derberen Körperhaut übt er keine nennenswerte Reizwirkung aus, wohl aber auf den Schleimhäuten. Recht vorsichtig auf die Zungenspitze gebracht, verursacht er — und ebenso wirken Stücke der nesselführenden Krausen — ein intensives Brennen, welches nicht im Moment des Aufbringens, sondern einige Sekunden später auftritt. Das Brennnen vergeht nach etwa einer Stunde.

---

[1] Pflüger's Arch., *108*, 369.

[2] Perret, Thèse de Paris, 1907. cit. J. B. Thierchemie 1907, 542, Ref. Zunz.

[3] Lojacono, J. de physiol. et de pathol. génér., *10*, 1001, cit. J. B. Tierchemie, 1910, p. 489.

Zum Studium der Giftwirkung wurde eine reichliche Menge von Schleim der Rhizostomen gesammelt.[1] Der Schleim ist sehr zersetzlich, er verlor stets seine fadenziehende Beschaffenheit während der Exkursionen behufs Einsammelns von Quallen. Es gelang auch nicht durch Fällungsmittel, einen Niederschlag zu erhalten, welcher bei späterer Lösung wieder eine fadenziehende Lösung gab.

Zur Untersuchung wurden größere Mengen des Schleims einerseits durch Alkohol, andrerseits durch Ammonsulfat gefällt.

Aus der Fällung mit Ammonsulfat geht nach Verdünnung und Zusatz von wenig Kalilauge Eiweiß in Lösung; die Lösung gibt, mit Essigsäure angesäuert, einen flockigen Niederschlag, welcher in überschüssiger Essigsäure unlöslich ist, in Salzsäure sich leicht löst. Wird der Niederschlag längere Zeit mit Salzsäure auf dem Wasserbad gekocht, so wird eine Flüssigkeit erhalten, welche sowohl Fehling'sche Lösung reduziert als auch mit Phenylhydrazin ein Osazon gibt. Die mit Essigsäure erhaltene Fällung ist phosphorfrei; Ammonfrei gewaschen und in Lauge gelöst, gibt sie auf Zusatz von wenig Kupfersulfat eine violettrote Biuretreaktion. Die Schleimsubstanz ist darnach als echtes Mucin anzusehen.

Die Nesselfäden selbst sind recht resistent. Durch zehnprozentige Kalilauge bei Zimmertemperatur werden sie aufgehellt, es tritt aber kein Zerfließen der Fäden ein; erst nach dem Aufkochen mit Lauge zerfallen sie. Auch nach längerem Aufkochen mit Eisessig waren noch Nesselfäden gut erhalten geblieben.

Zu solchen Versuchen wurde frischer Rhizostomenschleim auf Objektträgern getrocknet, in einigen Fällen durch Erwärmen auf etwa 80°, meistens aber durch Weingeisteinwirkung fixiert, hierauf wurden die löslichen Salze mit Wasser weggewaschen. Die Nesselfäden waren dabei vollkommen intakt geblieben.

Versuche, durch starkes Erhitzen bis zur Verkohlung der organischen Substanzen etwas über die Natur der Fäden zu

[1] Herr Doz. Dr. F. Lippich und Herr Dr. E. Balling hatten die Freundlichkeit, mir eine größere Menge Rhizostomenschleim zu sammeln, wofür ich beiden Herren zu besonderem Danke verpflichtet bin.

erfahren, gaben kein eindeutiges Resultat. Entschieden wurden die Fäden etwas deutlicher sichtbar, aber die Fäden zeigten, im Immersionsmikroskop betrachtet, nur einen hellgrauen Farbenton und unterschieden sich dadurch von den benachbarten organischen Substanzen. Mit Jodlösung, Salpetersäure, Millon's Reagens, auch bei entsprechendem Erwärmen, Säuregrün, Jodeosin färbten sich die Fäden nicht[1] oder nur sehr undeutlich; dagegen färbten sie sich ausgezeichnet mit Malachitgrün (Kahlbaum), mit Methylenblau und mit Safranin *T* (Merck); dies sind die von Behrens, Keisermann und Emich zum Nachweis von Kieselsäure eingeführten Reagenzien.[2] Betreffend die Safraninfärbung sei erwähnt, daß sich eine schöne Differentialfärbung bei Nesseldrüsen durch Safranin erhalten läßt, das Gewebe und die Nesselfäden werden rot, die Nesselkapseln gelb gefärbt.

Es schien somit wahrscheinlich, daß die feinen Nesselfäden vorwiegend aus Kieselsäure bestehen.

Salpetersäure-Molybdänsäuregemisch zeigte keine Einwirkung auf die Nesselfäden, Kalkreaktionen waren negativ. Dies sei hervorgehoben, weil die Nesseldrüsen reich sind an Phosphaten. Auch in den Schleimfällungen waren reichlich Phosphate vorhanden, beträchtlich mehr als im Meerwasser. Ich habe jedoch letztere Proben, betreffend den quantitativen Phosphatgehalt, bisher nicht exakt quantitativ ausgeführt.

Zur Bestätigung der Annahme, daß die Nesselfäden vorwiegend Kieselsäure enthalten, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die dahin gingen, die Nesselfäden isoliert zu untersuchen. Die vollständige Trennung der Nesselfäden von Zellelementen ist mir aber nicht gelungen, ferner hat sich ergeben, daß bei langem Auswaschen mit viel Wasser viel von ihnen in Lösung gehen dürfte. Aber vergleichsweise wurde in allen Fällen ein beträchtlicher Kieselsäuregehalt gefunden.

28 *g* mit Ammonsulfat gefällter, zentrifugierter Rhizostomenschleim, entsprechend zirka 1·8 *g* organischer Substanzen, wurde mit Aceton, dann mit Äther, hierauf mit Wasser,

---

[1] Vgl. F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 1911.

[2] Ebenda, p. 114 und 115.

verdünnter Salzsäure und verdünnter Lauge extrahiert, hierauf nochmals mit verdünnter Salzsäure. Der Rückstand wurde verascht. Die Asche enthielt neben kleinen Mengen von Eisen und Phosphorsäure 0·0061 *g* reines Kieselsäureanhydrid. 1·62 *g* alkoholtrockener Schleim gab 0·0096 *g* Kieselsäureanhydrid.

36·7 *g* Gallertmasse einer großen *Rhizostoma* (welche, frisch entnommen, durch Zusatz von Formol zum Meerwasser gehärtet worden war) wurden aus dem Innenraum möglichst sorgsam ohne Verunreinigung mit der nesselnden Oberfläche herausgeschnitten, eingedampft und verascht. Von derselben Qualle wurden 45·2 *g* der Nesselorgane (Krausen) möglichst vom Gallertgewebe lospräpariert und gleichfalls verascht. Die Gallerte gab nur Spuren von SiO_2, die Krausen 0·0014 *g* SiO_2.

So unerwartet mir anfangs das Ergebnis war, daß Kieselsäure die frei in einer öligen Flüssigkeit liegenden Brennhaare bilde, so habe ich mich im Verlauf dieser Studien mit diesem Gedanken vertraut gemacht, daß ich die Frage als erledigt ansah. Zu einer Zurückhaltung mahnt die zoologische Literatur, deren Kenntnis mir Herr Prof. v. Lendenfeld[1] verschafft hat. Aus ihr ergibt sich, daß allerdings von der Substanz der Fäden in den »Spirocysten« Bedot's nirgends die Rede ist, aber bei der großen Zahl von Arbeiten über die Nesselorgane nimmt es doch wunder, daß kein Zoologe das gleiche einfache Resultat gefunden hätte. Es sei auf die eingehenden Untersuchungen von Will, Toppe und Schneider hingewiesen.

O. Toppe nimmt für den Hohlfaden von Nematocysten der Hydragattung Chitin oder eine chitinöse Substanz an, weist aber selbst darauf hin, daß durch das Kapselsekret, welches durch diesen Faden austritt, das Chitin der Beute zersetzt wird.

Eine Nachprüfung von berufener histologischer Seite wäre demnach sehr erwünscht.

Wenn etwas von dem *Rhizostoma*-Schleim an den Kleidern antrocknet, so bewirkt der Staub dieses Schleims, etwa durch

[1] v. Lendenfeld, Biolog. Zentralblatt, *7*, 225; *17*, 465. — Toppe, Zoolog. Anzeiger, *33*, 798, Zoolog. Jahrb., Abt. Anat. Ontog., *29*, Heft. 2, p. 232. — Will, Sitzungsber. naturf. Ges. Rostock, I (1909). — Schneider, Arbeiten des Wiener Zool. Inst., *11*, *12*.

Ausbürsten der beschmutzten Kleider in die Luft gelangt, einen außerordentlichen Niesreiz und akuten Katarrh, welcher nach zirka 24 Stunden vollständig verschwindet. Ehe wir auf die Ursache dieser »Infektion« kamen, wurden beim Verarbeiten der Quallen die Frequentanten der k. k. Triester zoologischen Station durch uns recht arg in Mitleidenschaft gezogen.

Um nun über die Giftsubstanz der *Rhizostomen* selbst, welche für *Physalia* durch Portier und Richet erfolgreich untersucht worden ist, etwas zu erfahren, müßte vorerst auf die Möglichkeiten, welche sich aus der Divergenz der Angaben verschiedener Autoren ergeben, eingegangen werden.

Krukenberg[1] hatte bei dem Rühren von zu trocknenden Rhizostomen »unter den sich entwickelnden flüchtigen Sekretstoffen der Nesselkapseln, welche die Augen heftig tränen machen und die Nasenschleimhaut, ähnlich dem Veratrin und dem *Euphorbium*-Harz, zu fortwährendem Niesen reizen, außerordentlich zu leiden«.

Dazu ist zu bemerken, daß Krukenberg's Versuchsanordnung eine sehr primitive war. Die Rhizostomen wurden auf flachen Porzellantellern über warmen Eisenplatten zur Trockne gebracht, unter beständigem Umrühren. Es ist wahrscheinlich, daß dabei ein Verstäuben der auskrystallisierenden Salze, respektive der festgewordenen Partikelchen nicht zu vermeiden war.

Für *Physalia* wurde (vergl. p. 582) eine nicht dialysierbare, bei 55° unwirksam werdende Giftsubstanz (Hypnotoxin), für *Beroe* eine alkaloidartige Substanz als hauptsächlichste Träger der Giftwirkung gefunden.

Es waren nach diesen Daten für die Giftwirkung der Rhizostomen sehr heterogene Substanzen als mögliche Träger der Giftwirkungen in Betracht zu ziehen. Es war auch zu erwägen, ob nicht etwa verschiedene Giftstoffe nebeneinander vorkämen, nach Analogie des Thalassins und Congestins der Seenesseln, ferner lag der Gedanke nahe, daß zur Abwehr großer Feinde dem Medusenkörper andere Stoffe dienlich sein könnten als zum Angriff auf die kleinen Organismen,

[1] Studien, I. Reihe, 2. Abt., p. 86.

welche der Meduse zur Nahrung dienen. Ich habe gegenwärtig als Kriterium der Giftwirkung nur die Reaktion herangezogen, welche in den Reizwirkungen auf die Haut besteht, nämlich das Brennen auf der Zunge, den Niesreiz und Katarrh der Nasenschleimhaut, die Reizerscheinungen auf leicht verletzte und dadurch empfindlich gewordene Hautpartien.

Vorerst wurde Krukenberg's Angabe nachgeprüft. Zu diesem Behuf wurden kleine Rhizostomen, welche lebend von der Triester zoologischen Station an das hiesige Institut gesendet worden waren (in großen, mit Seewasser gefüllten Gefäßen vertrugen die Rhizostomen gut den Transport und ließen sich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln längere Zeit im Laboratorium lebend erhalten), rasch zerstückelt und nach Verdünnung mit dem gleichen Volum Wasser im Wasserdampfstrom unter guter Kühlung destilliert. Die Gonaden der Rhizostomen wurden nicht mitdestilliert, sondern sorgsam abgetrennt. Bei der Zerstückelung sonderten die Tiere reichlich Schleim ab, der auf leicht lädierte Stelle der Fingerhaut, ebenso auf die Zungenspitze gebracht, stark brannte.

Das Destillat und der Destillierrückstand reagierten neutral.[1]

Das Destillat hat einen charakteristischen stechenden, schwer zu definierenden Geruch, welchen auch die Quallen selbst, ja auch das Wasser, in welchem sie sich längere Zeit befinden, annimmt. Ich möchte ihn als rettigähnlich bezeichnen. Er kann keineswegs als angenehm gelten. Das Destillat hat, auf die Zunge gebracht, keine Reizwirkungen, auch wenn es erwärmt wurde und die Dämpfe eingeatmet wurden, zeigte sich keine Reizung der Schleimhäute, ebensowenig auf einer leicht verletzten, empfindlichen Partie der Haut. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erwärmt, gibt das Destillat eine Bräunung, es

[1] Werden Stücke von Rhizostomengallerte bei Zimmertemperatur liegen gelassen, so nimmt die austretende Flüssigkeit nach einiger Zeit eine schwach alkalische Reaktion an; ganz frische Stücke jedoch und die beim Kochen aus ihnen austretende Flüssigkeit reagierten stets neutral. Bei der Zersetzung tritt, noch ehe der an den Geruch fauler Spongien erinnernde Fäulnisgeruch sich bemerkbar macht, zuerst ein ammoniakalischer, zugleich an Muscheln erinnernder Geruch auf.

setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab, alkalische Bleilösung wie Quecksilberchlorid geben auch beim Kochen keine Reaktion, Zusatz von neutraler Eisenchloridlösung verursacht keine Färbung. Wird das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, nun nochmals destilliert, so hat die übergegangene Flüssigkeit den Quallengeruch, gibt aber mit ammoniakalischer Silberlösung keine Reaktion. Wird das Destillat mit Lauge versetzt und nochmals destilliert, so erhält man eine Flüssigkeit von an Muscheln oder Krebse erinnerndem Geruch; sie gibt die Silberreaktion positiv. Ameisensäure ist demnach ausgeschlossen.

Zum Studium der Rhizostomengallerte wurden über 200 *kg* davon eingedampft, zum Teil vorsichtig über freiem Feuer; der Quallengeruch war dabei zwar lästig, aber die heftigen Reizwirkungen wurden nicht beobachtet.

Ich glaube also sagen zu können, daß die spezifischen Reizstoffe der Rhizostomen nicht flüchtig sind.

Zu den weiteren Untersuchungen diente der gefällte Quallenschleim. Zu seiner Gewinnung wurden die erbeuteten Rhizostomen auf große, weitmaschige Seihetücher gelegt und der durchgelaufene Schleim wurde sofort gefällt.

Mit Ammonsulfat gefällter Schleim wurde zur Entfernung der Hauptmenge der Salze der Dialyse unterworfen, der stark trübe Dialysierrückstand wurde, zum Teil im Vakuum über Schwefelsäure, eingedunstet. Der Dialysierrückstand gab direkt wie nach dem Konzentrieren keine heftigen Reizerscheinungen, doch hatte er einen sehr unangenehmen, kratzend bitteren Geschmack, der nach dem Filtrieren wesentlich abnahm.

Um den möglichen Einwand, daß die Ammonsulfatwirkung giftige Eiweißkörper verändert hätte, zu prüfen, wurden Stücke der Nesseltrauben in dünne Lamellen zerschnitten und auf Glasplatten an der Luft getrocknet. Das Pulver, welches neben zäheren Stücken erhalten wurde, gab eine sehr starke Reizwirkung. Durch Dekantieren desselben mit geringen Mengen von Wasser wurde eine Reihe von Lösungen erhalten, von denen voraussichtlich eine sich mit dem giftigen Eiweißkörper hätte besonders anreichern müssen. Die abgegossenen Flüssig-

keiten wurden filtriert; keines der Filtrate zeigte eine Reizwirkung.

Die Aufklärung über den widerlichen Geschmack des dialysierten Scheims ergab sich, als beobachtet wurde, daß in den Ammonsulfatfällungen gelbe Fetttröpfchen vorhanden waren, denen der beschriebene Geschmack zukommt. Ich möchte hier daran erinnern, daß durch das Verrühren, respektive Zentrifugieren der Ammonsulfatfällungen die Nesselfäden sehr leiden. Bei den vorsichtig getrockneten Schnitten der Nesseltrauben konnten erhaltene Nesselfäden gefunden werden.

Zum Nachweis von alkaloidähnlichen Substanzen dienten einerseits Alkoholextrakte von durch Weingeist gefälltem Schleim, andrerseits wurden Ammonsulfatfällungen des Schleims mit Alkohol, Aceton, Äther extrahiert.

Alle drei Lösungsmittel gaben einen fett- oder harzartigen Rückstand.

Es wurden vier Fraktionen aus diesem Rückstand erhalten, von welchen die eine (I) nur in Äther, kaum in Weingeist löslich ist, II sich in Äther und in Weingeist leicht löst, eine andere in Weingeist, nicht aber in Äther löslich ist. Letztere löst sich zum Teil in salzsäurehaltigem Wasser (Fraktion III), während ein braunes Harz zurückbleibt.

Fraktion I bestand bei mikroskopischer Betrachtung aus öligen Tropfen, neben denen eine kleine Menge von zu Drusen gruppierten Nadeln vorhanden war. Der Geschmack war erst fade, dann ekelerregend, vielleicht die Zungenspitze anästhesierend.

Mit Lauge gekocht, wurde die Hauptmenge verseift, nur wenig blieb ungelöst und durch Äther ausschüttelbar zurück. Dieser Anteil gab die Cholestolprobe mit intensiv blaugrüner Farbe. Die Seifenlösung gab, mit Salzsäure zerlegt, eine bei Zimmertemperatur ölige Säure vom gleichen Geschmack, welchen das Fett selbst hat.

Fraktion II bestand vorwiegend aus mikroskopischen, zu Büscheln und Rosetten gruppierten Nadeln, außerdem aus einer salbenartig weichen, fetten Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion. Der Geschmack war ein überaus widerlich ranzig-

traniger, ebenso der Geruch. Eine kleine Probe gab eine intensive Cholestolreaktion mit blaugrüner Farbe. Zweiprozentige wässerige Lauge löst in der Kälte.

Fraktion III wurde im Vakuum konzentriert, es schieden sich Krystalle aus vom Aussehen des Chlorammons. Sie waren in Weingeist löslich, wurden aus Weingeist umkrystallisiert. Die wässerige, mit etwas Salzsäure angesäuerte Lösung gab mit den Alkaloidreagenzien: Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Jodwismutkalium, Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäure voluminöse Niederschläge; beim Erwärmen mit Lauge entstand ein Trimethylamingeruch. Wird die salzsaure Lösung, die freie Säure enthält, auf dem Wasserbad eingedampft, so entsteht eine Bräunung der Lösung; bei längerem Abdampfen scheidet sich ein schwarzes, in Weingeist wie in Lauge lösliches Harz ab. Die neutrale Lösung der Chlorverbindung schmeckt intensiv und anhaltend bitter (Gegensatz zu Cholin). Äther nimmt die Base aus alkalischer wässeriger Lösung nur spurenweise auf, mit Kaliumtrijodid (Staněk) wurden Florence'sche Krystalle erhalten. Es ist demnach wahrscheinlich ein dem Cholin nahestehender Körper vorhanden. Zur weiteren Charakterisierung war die vorhandene Menge kaum ausreichend, zumal die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß mehrere Basen zugegen sind. Es sei nur an die Arbeiten, betreffend die Basen aus niederen Tieren, von Kutscher und Ackermann, Gulewitsch, die Basen von Oechsner de Coninck, Brieger's Mytilotoxin, erinnert. Leider ist im heurigen Jahre die *Rhizostoma*-Ausbeute in der Triester Gegend eine minimale gewesen, so daß mit der Fortführung der Untersuchung bis zur Gewinnung einer reichlichen Materialmenge gewartet werden muß. Die nächste Gelegenheit dazu soll benutzt werden.

Fraktion IV war ein in Alkohol und in wässerigen Laugen lösliches dunkelbraunes Harz, welches nicht weiter untersucht wurde, da angenommen wurde, es sei durch Zersetzung von Fraktion III entstanden.

Von den Fraktionen I, II, III wurden je zirka 1 *mg* Mäusen injiziert. Bei Fraktion I und II trat einige Zeit nach der Injektion eine auffallende Unruhe ein, die Tiere bissen nach der Injektionsstelle, kratzten und juckten sich. Die Reizerscheinungen schienen

in einigen Stunden (zirka 6 Stunden) vergangen, in 24 Stunden schienen die Tiere ganz normal.

Die Injektion von Fraktion III bewirkte eine Trägheit oder Ermüdung; den nächsten Tag war das Tier wieder ganz frisch.

Ich habe nun auf eine zartere Hautstelle meines Oberarms, die vorher mit Äther reichlich gewaschen war, kleine Mengen von Fraktion I, II und III auf Wattebäuschen aufgebracht und eine Stunde fixiert. Nach kurzer Zeit schmerzte die Stelle, auf welche Fraktion II einwirkte, etwas später auch jene mit Fraktion I. Nach einer Stunde wurden die Verbände entfernt, die Hautpartien wurden wiederum mit Äther gewaschen. Der Hautreiz von I ließ bald nach, bei II blieb er mehrere Stunden heftig bestehen, später war noch ein Erythem vorhanden, das über Nacht verschwand.

Eine Probe des Alkohol-Ätherextraktes von Rhizostomenschleim wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze enthielt Phosphorsäure.

Zur Illustration über die Materialausbeute seien folgende Zahlenangaben mitgeteilt:

Aus einer größeren Schleimmenge wurde durch Verrühren mit Ammonsulfat und Zentrifugieren des Niederschlages ein zäher Rückstand von 28 *g* erhalten. Nach dem Trocknen wog er 10·6 *g*, nach Entfernung der wasserlöslichen Salze 1·79 *g*. Aus einer gleichen Probe (von 28 *g*) zentrifugierten Schleims wurden 0·06 *g* der Fraktion I, 0·38 *g* Fraktion II, 0·21 *g* Fraktion III und IV gewonnen.

Über eine zerstörende Wirkung der Medusen berichtet Krukenberg,[1] daß im Etang de Berre der größte Teil des Wasserbeckens von den Medusen (eine *Rhizostoma* neben der anderen, in erheblich nachstehender Menge, doch auch sehr reichlich, *Aurelia aurita*) in Beschlag genommen war, »eine wahre Plage für die Fischer, deren Netze durch das Sekret der Nesselzellen überdies so mitgenommen, gleichsam verbrannt werden, daß sie nach verhältnismäßig kurzem Gebrauch beim Trocknen an der Luft wie Spreu auseinanderfallen«.

[1] Studien, II. Reihe, 4. Abt., p. 16.

Um diese Wirkung zu beobachten, habe ich eine Reihe von Versuchen gemacht. Es wurden mit frischem Rhizostomenschleim einerseits, andrerseits mit frischen, zerkleinerten Stücken der Nesselorgane Spagatfäden (Hanfbindfaden) der verschiedensten Art, wie sie für Fischernetze verwendet werden, bei Zimmertemperatur und im Brutofen durch 3 Tage zusammengelassen, ferner wurden lebenden Rhizostomen Stücke von Spagat an die Nesselkrausen festgebunden sowie durch den Rhizostomenkörper mit einer Nadel durchgeführt, so daß die Spagatenden die Bewegung des Tieres störten und mit den Nesselorganen in ständiger Berührung waren. Auch diese Versuche dauerten je 3 Tage. Es wurde aber in keinem Fall ein Morschwerden des Spagats nach dem Trocknen desselben beobachtet, im Vergleich zu Stücken, die 3 Tage in reines Wasser gelegt worden waren.

Analoge Versuche über die Wirkung der losgetrennten Nesselorgane wie oben wurden mit Stärke, Holzstückchen, dünnen Chitinlamellen, Filtrierpapier ausgeführt, ohne daß für das freie Auge eine Corrosion oder Lösung dieser Objekte zu bemerken war. Stärkekleister wurde nicht verzuckert.

Es ist nicht unmöglich, daß andere Quallen die Einwirkung, welche Krukenberg beschrieben hat, verursachen. Auch wäre es möglich, daß Zersetzungsprodukte von Quallen, besonders der Gonaden, mit welchen ich am lebenden Tier nicht experimentieren konnte, die beschriebene zerstörende Wirkung ausüben. In der Triester Gegend habe ich nie von Klagen der Fischer über die Zerstörung ihrer Netze durch Quallen gehört.

Eine häufige Erscheinung ist, daß ein kleiner Fisch[1] unter dem Schirmrand der Rhizostomen sich aufhält und beim Herausheben der Quallen mittels eines Netzes mitgefangen wird.

Bei der Abtrennung des Schirmteils lebt er in dem mitgekommenen Seewasser eine Zeitlang anscheinend ohne Schädigung, jedesfalls kann er mehrere Stunden am Leben erhalten werden, kommt er aber in größere Mengen des Schleims,

[1] Nach Steuer (Planktonkunde 1910, p. 615) kommen Jungfische von *Stromateus, Caranx, Atherina* und *Gadus,* nach Cori (mündliche Mitteilung) auch *Trachurus trachurus* mit den adriatischen Rhizostomen vergesellschaftet vor.

so geht er bald zugrunde. Wir möchten dies als eine Erstickung auffassen und nicht als Giftwirkung, da kleinere Mengen von Schleim nach unseren Beobachtungen den Fisch nicht wesentlich alterieren.

B. Über die Zusammensetzung des Medusenkörpers

von

R. v. Zeynek und F. Ameseder.

Bei so überaus wasserreichen Organismen wie den Medusen legt sich wohl als erste Frage vor, inwieweit das Wasser, welches diese Tiere erfüllt, als einfach imbibiert oder als dem Organismus spezifisch anzusehen sei.

Krukenberg hat sich mit dieser Frage mehrfach beschäftigt. In einer ersten Mitteilung[1] vertritt er die Ansicht, daß das im Körper der Actinien (und Ähnliches gilt von den Medusen, vgl. l. c., p. 87) enthaltene Wasser nicht als Meerwasser aufzufassen sei, sondern mehr dem Blut und der Lymphe höherer Tiere vergleichbar sei. Diese Ansicht, entsprechend einem Selektions- und Retentionsvermögen des Medusenkörpers, wird in einer späteren, umfänglichen Arbeit[2] als unwahrscheinlich hingestellt. Seine erste Annahme bildete sich Krukenberg auf Grund von Untersuchungen, welche Differenzen in der Salzkonzentration des Meerwassers gegenüber der Salzkonzentration des Quallengewebes ergaben.

Durch spätere Versuche über die spontane Wasserabgabe von Stücken der Medusengallerte beim Liegen an der Luft und beim Einbringen in verschiedene Flüssigkeiten meinte Krukenberg die Frage über die Beeinflussung des Medusengewebes durch den Salzgehalt der Umgebung lösen zu können. Diese Versuche sind nicht in Tabellen zusammengestellt, bei ihrer graphischen Darstellung ergeben sich so große Differenzen, daß andere Schlüsse als den oben angegebenen Schluß aus ihnen abzuleiten, kaum als verläßlich erscheint. Auch ist zu bemerken, daß die Versuche insofern nicht eindeutig sind, als

---

[1] Studien, I. Reihe, 2. Abt., p. 81.

[2] Studien, II. Reihe, 4. Abt., p. 14.

das Quallengewebe leicht verändert wird, Krukenberg aber wahllos ohne Rücksicht darauf alle möglichen Substanzen einwirken ließ.

Darauf, daß frisches Quallengewebe neutral reagiert, die Reaktion auch beim Kochen mit wenig heißem Wasser neutral bleibt, daß es, sich selbst überlassen, aber bald alkalisch wird, wurde schon hingewiesen. Bei Schrumpfungsversuchen, respektive Versuchen über den Grad des Wasseraustrittes aus dem Gallertgewebe der Medusen spielt ferner die Temperatur eine große Rolle, worauf Krukenberg in seinen zum Teil über viele Stunden sich erstreckenden Versuchen nicht geachtet hat.

Wird eine *Rhizostoma* durch Einbringen in eine verdünnte, neutrale (ein- bis zweiprozentige) Formaldehydlösung in Meerwasser gehärtet, dann ein Stück der Gallerte entnommen und an der Luft liegen gelassen, so reagiert die aus ihr austretende Flüssigkeit neutral, die Schrumpfung erfolgt weitaus langsamer als beim ungehärteten Gewebe. Krukenberg hat darauf besonderes Gewicht gelegt, daß in keinem seiner Versuche eine Gewichtszunahme der Quallengallerte beobachtet wurde. Es liegt der Einwand nahe, daß feine, semipermeable Membranen bei seinen stets über mehrere Stunden ausgedehnten Versuchen geschädigt werden mußten. Abgesehen davon, werden beim derben Zerkleinern von Quallen manche möglicherweise gegen einzelne Salze impermeable oder wenig permeable Membranen geschädigt werden.

Versuche der Wägung von Gallertstücken zur Bestimmung von Flüssigkeitsaufnahme oder Flüssigkeitsaustritt sind kaum exakt möglich, denn schon während der Wägung tritt Flüssigkeit aus, welche die Oberfläche der Gallertmasse umgibt; daher sind auch Abdunstungsversuche wertlos, weil sie nur die Wasserverdunstung der eventuell verschieden konzentrierten Flüssigkeiten ergeben. Wird ein möglichst sorgsam getrocknetes Stück Gallertgewebe in reines Wasser gebracht, nach einiger Zeit wieder gewogen, so ist eine Gewichtszunahme desselben von vornherein unwahrscheinlich, selbst wenn semipermeable Membranen vorhanden wären. Dem Augenschein nach glauben wir aber bei frischen Stücken, und zwar beim Einbringen in destilliertes Wasser und in verdünnte Natrium-

acetatlösungen in den ersten Minuten Quellungen beobachtet zu haben, ebenso bei einer auf Sigmund Mayer's Rat vital mit Neutralrot gefärbten *Rhizostoma*, als sie in eine ganz verdünnte Formollösung in reinem Wasser eingebracht wurde, obwohl dabei eine starke Schleimabsonderung erfolgte.

Es ist fraglich, ob eine präzise Durchführung solcher Versuche einen wesentlichen Wert hätte. Seither hat A. Bethe[1] mit Rhizostomen Versuche gemacht, welche die Schädigung der Rhizostomen durch wesentliche Veränderungen des osmotischen Druckes des umgebenden Meerwassers ergaben, und die Undurchlässigkeit ihrer Zellhäute für Wasserstoff und Hydroxylionen wahrscheinlich gemacht.

A. Schücking[2] hat mit derberen Tieren eindeutige Resultate erhalten, die wahrscheinlich auch für die Quallen Geltung haben, nämlich, daß »die Krystalloide beim Austausch zwischen den beiderseitigen Flüssigkeiten durch die trennenden Membranen hindurchtreten können, daß aber die Abweichungen der Diffusionsgeschwindigkeiten vom theoretischen Grenzwert in den meisten Fällen deutlich erkennbar werden«.

A. B. Macallum[3] zeigte, daß die Injektion von Methylenblau in das Gallertgewebe von *Aurelia* nur eine in der unmittelbaren Nachbarschaft gefärbte Zone gibt. Da wir leider Macallum's schöne Arbeit erst bei der Zusammenstellung unserer Resultate kennen lernten, gegenwärtig keine Rhizostomen erhältlich sind, konnten wir Macallum's Versuch nicht bei *Rhizostoma* nachprüfen.

Wird das die Rhizostomen umgebende Seewasser mit Neutralrot gefärbt, so nehmen die Rhizostomen den Farbstoff vollkommen auf. Die Gallerte färbt sich am wenigsten, wir konnten aber keine ungefärbt gebliebenen Partien finden. Es ist möglich, daß sich beim Einbringen eines Farbstoffes in die Gallertmasse ein anderes Resultat ergeben hätte; es ist aber auch wahrscheinlich, daß die zu Vitalfärbungen geeigneten

---

[1] A. Bethe, Pflüger's Arch., *127*, p. 219 (1909).

[2] A. Schücking, Engelmann's Arch. f. Physiol. 1902, p. 533, daselbst die frühere Literatur.

[3] Journal of Physiol. (englisch), *29*, p. 230.

Farbstoffe anders reagieren als solche, die dem Organismus gegenüber vielleicht Gifte sind.

Vorerst wollten wir möglichst Erfahrungen erwerben, welche die Basis späterer Detailversuche darstellen können.

So schien die Formaldehydbehandlung geeignet zu sein, ohne ein wesentliches Schrumpfen des Quallengewebes und ohne Lösung der Gerüstsubstanzen ein erschöpfendes Auswaschen der wasserlöslichen Substanzen zu gestatten, andrerseits die Isolierung der Gerüstsubstanzen zu ermöglichen.

Mikroskopische Präparate von formolgehärteten, dann mit Wasser ausgewaschenen Rhizostomen zeigten keine Differenzen gegenüber solchen aus frischem Quallenmaterial. Beim Auswaschen wurde den ersten Waschwässern etwas Formol zugesetzt, bei den späteren Waschwässern unterblieb der Formolzusatz; ein Faulen der gehärteten Gewebe wurde nicht beobachtet.

Bei längerem Kochen mit Wasser schrumpft das gehärtete, ausgewaschene Gewebe der Rhizostomen auf ein kleines Volum; ebenso verhält sich salzfrei gewaschenes, gehärtetes Gewebe von *Aequorea*. Dabei lösen sich stickstoffhaltige Substanzen auf.

Diese Schrumpfung beim Kochen tritt auch ein, wenn Quallengallerte mit einem Überschuß von Formol gekocht wird. Während beim Auswaschen der formolgehärteten Gallertmasse mit Wasser bei Zimmertemperatur keine Biuretreaktion gebende Substanz in Lösung geht, gibt die beim Kochen ausgetretene Flüssigkeit nach Entfernung des Formaldehyds durch Kochen mit Lauge eine typische Biuretreaktion.

Aus der beim Zerschneiden und Schrumpfen von Medusengallerte ausgetretenen Flüssigkeit wird durch Formol nichts gefällt.

Zu einer Orientierung über die Konzentration des Quallengewebes geben wir folgende Zusammenstellung in Tabelle I auf p. 598.

Aus diesen Daten ist zu ersehen, daß nach der Formolbehandlung eine nicht unbeträchtliche Menge anorganischer Substanzen in den Medusen zurückbleibt, daß also für diese Substanzen sicher eine selektive Funktion der Organe anzunehmen

	Untersuchungsobjekt	Menge	Trockenrückstand	Asche	In Prozenten	
					organisch	anorganisch
1	*Rhizostoma*, sehr derbe Gallerte eines großen Exemplars, Formol, ausgewaschen	26·35	0·2220	0·0133	0·792	0·050
2	*Rhizostoma*, Krausen eines großen Exemplars, Formol, ausgewaschen	16·67	0·4239	0·0279	2·376	0·167
3	*Rhizostoma*, kleines Exemplar, ohne Formol: Gallerte	12·96	0·4924	0·4254	0·517	3·282
4	*Rhizostoma*, kleines Exemplar, ohne Formol: Mantel und blauer Saum	2·96	0·1314	0·0986	1·108	3·331
5	*Rhizostoma*, kleines Exemplar, ohne Formol: Krausen	5·44	0·2878	0·1823	1·939	3·351
6	Große *Rhizostoma*: Gallerte ohne Formol	23·91	0·9210	0·7843	0·572	3·280
7	Große *Rhizostoma*: Gallerte mit Formol, ausgewaschen	11·64	0·0710	0·0007	0·604	0·006
8	Große *Rhizostoma*: Krausen, mit 200 *g* destillierten Wassers gekocht, dann ausgewaschen	300	0·1582	0·0146	0·048	0·005
9	Große *Rhizostoma*: Krausen, mit 200 *g* einprozentiger Salzsäure gekocht, dann ausgewaschen	280	0·130	—	0·046	—
10	Große *Rhizostoma*: Gonaden	32·47	2·7198[1]	—	8·376	
11	*Aequorea*: Formolgallerte, ausgewaschen	39·14	0·0564	0·0014	0·141	0·004
12	*Aequorea*: Krausen und Muskelpartie, Formol, augewaschen	1·9228	0·0672	0·0037	3·302	0·192
13	*Aequorea*: Formolgallerte, ausgewaschen	41·07	0·0403	Spur	0·098	Spur
14	Drei zarte Aurelien, Formol, ausgewaschen	26·18	0·1263	0·0082	0·451	0·031

[1] Ätherextrakt: 0·1331 *g*, sehr intensive Cholestolreaktion, phosphorhaltig.

ist, ferner zeigt die Tabelle auffallende Differenzen in der Konzentration der einzelnen Organe.

Was die Asche anbelangt, wurden in ihr immer kleine Mengen von Eisen, von Phosphorsäure und von Kieselsäure nachgewiesen.

Die Zahlen der sechsten und siebenten Zeile machen eine geringe Schrumpfung des Quallenkörpers bei der Formolbehandlung wahrscheinlich, doch kann eine solche auch durch die Manipulationen vor der Härtung erfolgt sein.

Krukenberg hat bei Verarbeitung einer ganzen *Rhizostoma* von 5750 *g* 4·608% feste Bestandteile, 3·008% Asche, bei Verarbeitung eines Würfels aus festest gefügter Gallertmasse 4·961% feste Bestandteile, 3·071% Asche, bei anderen 3·02, 2·884% Asche gefunden. Dazu ist zu bemerken, daß nach seiner primitiven Arbeitsweise ein Verlust an anorganischen Substanzen sehr wahrscheinlich ist.[1] Ladenburg (zitiert bei Krukenberg) fand dagegen an einer Ostseemeduse 2·06, an einer anderen 2·1% Trockensubstanz.

Von einer großen Menge Rhizostomen wurden die Gallertmassen des Schirm- und Gastrovascularteiles möglichst vollständig von den Muskeln und vollständig von den Nesselkrausen getrennt und rasch eingedampft. Vollkommen rein war die Gallertmasse nicht, sie enthielt die Epidermis, respektive das Endothel der sie durchsetzenden Kanäle und die vereinzelten, stark mit Neutralrot tingierbaren, rundlichen Zellen. Der beim Eindampfen unlöslich gebliebene Rückstand wurde filtriert und mit Wasser chlorfrei gewaschen; es war unsere Absicht, ihn auch sulfatfrei zu waschen, doch wurde davon Abstand genommen, als eine Spur Biuretreaktion gebender Substanzen in Lösung zu gehen begann. Nun wurde getrocknet und mit Weingeist und Äther erschöpft, wodurch etwa 9% des Gesamtgewichtes gelöst wurden. Die vereinigten Alkohol- und Ätherextrakte hinterließen nach dem Abdampfen einen dickflüssigen, braunen Rückstand von ichthyolähnlicher Konsistenz und tranigem Geruch; leider wurde er versehentlich weggeworfen.

[1] Studien, I. Reihe, 2. Abt., p. 88. Ein offenkundiger Rechenfehler ist in obigen Angaben korrigiert.

Der in Alkohol und Äther unlösliche Anteil gab 23·5% Asche, welche mit Salzsäure schwach aufbrauste. Das Gas war Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die Analyse der Asche ergab:

SO_3	44·26%
P_2O_5	7·67
SiO_2	5·24
CaO	40·88
Fe	Spuren
MgO	1·30

Durch Behandlung mit viel kalter, einprozentiger Salzsäure wurde die Hauptmenge des Gipses gelöst, schließlich enthielt der ungelöste Teil nur 1·5% Asche. In die mit Salzsäure erhaltenen Waschwässer waren aber kleine Mengen stickstoffhaltiger Substanz übergegangen.

Von dem gereinigten Material wurde eine Elementaranalyse ausgeführt. Es wurden erhalten:

Kohlenstoff.....	52·30%
Wasserstoff	7·22
Stickstoff	10·17
Schwefel	1·70
Phosphor	0·38
Asche	1·5
Jod	fehlt

Belege.

0·1512 *g* gaben 0·0970 *g* Wasser, 0·2896 *g* Kohlensäure, entsprechend 7·18% Wasserstoff, 52·24% Kohlenstoff.

0·1668 *g* gaben 0·1082 *g* Wasser, 0·3203 *g* Kohlensäure, entsprechend 7·26% Wasserstoff, 52·37% Kohlenstoff.

0·2526 *g* nach Kjeldahl brauchten 25·1 cm^3 1/4 normaler Schwefelsäure gegen 44·5 cm^3 1/10 normaler Kalilauge.

0·2839 *g* nach Kjeldahl brauchten 25·1 cm^3 1/4 normaler Schwefelsäure gegen 42·0 cm^3 1/10 normaler Kalilauge.

0·1872 *g* gaben nach Dumas 16·5 cm^3 trockenen Stickstoff bei 18·4° und 743 *mm* Druck.

0·2398 *g* gaben nach Dumas 21·5 cm^3 trockenen Stickstoff bei 18·6° und 741 *mm* Druck.

0·3304 *g* gaben, mit Soda und Salpeter geschmolzen, 0·0409 *g* Bariumsulfat.

1·1474 *g* gaben, mit Soda und Salpeter geschmolzen, 0·2653 *g* Phosphorammoniummolybdat.

0·5070 *g* gaben 0·0076 *g* Asche, welche nur aus Kieselsäureanhydrid bestand, keine Spur von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Calcium enthielt. Zur Konstatierung, daß der gefundene Phosphor organisch gebunden ist, wurden überdies 0·5 *g* des Präparates mit einprozentiger Salzsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt; in der Lösung wurde keine Phosphorsäure gefunden.

10 *g* des (gipshaltigen) Ausgangsmaterials[1] (vor der Reinigung mit kalter, einprozentiger Salzsäure) wurden mit 5 *g* jodfreier, wasserfreier Soda im Platintiegel vorsichtig erhitzt, schließlich mit wenig Salpeter vollständig verascht. Die aus der Schmelze erhaltene Lösung war frei von Jod.

Über die Resultate der Spaltungsversuche wird später berichtet werden.

Was die anorganischen Bestandteile des Medusenkörpers anbelangt, so sind nur von Macallum (l. c.) vollständige Analysen ausgeführt worden, und zwar unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des in der Nähe der Medusen entnommenen Meerwassers. Die untersuchten Medusenarten waren *Cyanea arctica* und *Aurelia acidula* aus der Gegend von St. Andrews und von Canso.

Krukenberg[2] hatte schon einzelne Daten über die Differenzen gegeben, welche der Chlorgehalt des Medusenkörpers gegenüber dem umgebenden Meerwasser aufwies. So wurde bei einer *Rhizostoma* aus dem Golf von Triest ein um 0·02% höherer Chlorgehalt gefunden, bei einer *Rhizostoma* aus dem salzarmen Étang de Berre fand sich aber eine Differenz von fast 0·4%. In letzterem Falle liegt die Vermutung nahe, daß die Qualle aus einer salzreicheren Meeresströmung auf kurze Zeit in brackiges Wasser gekommen sei.

Aber Macallum's Analysen ergaben, wenn auch nicht so große, doch nicht unbeträchtliche Differenzen in den Mengen einzelner Bestandteile der Medusenkörper sowohl untereinander als auch verglichen mit der Zusammensetzung des zugehörigen Meerwassers. Im wesentlichen wurde in den Medusen weniger Schwefelsäure und Magnesium, etwas

[1] Was ungefähr der wasserunlöslichen Substanz von 20 *kg* Medusengallerte entspricht.

[2] Studien, II. Reihe, 4. Abt., p. 1.

weniger Natrium (Natrium wurde indirekt bestimmt) gefunden als im zugehörigen Seewasser, dagegen wurde weit mehr Kalium gefunden, und zwar anscheinend dem Stickstoff- und Phosphorgehalt proportional; der Calciumgehalt war bei *Cyanea* geringer als der des umgebenden Seewassers, bei *Aurelia* größer. Aus den Versuchen Macallum's geht unzweifelhaft hervor, daß die beiden untersuchten Medusenarten in ihrem Salzgehalt spezifische Differenzen, entsprechend einer selektiven Funktion, aufweisen, welche auch von der Zusammensetzung des umgebenden Meerwassers einigermaßen unabhängig sind. Bezüglich weiterer wichtiger Schlußfolgerungen Macallum's muß auf das Original (p. 229 und 239) verwiesen werden.

Nach diesen Erfahrungen schien es, um ein eindeutiges Urteil zu gewinnen, wünschenswert, 1. den möglichsten Ausgleich der in dem Quallenkörper befindlichen Salze mit der Umgebung zu erreichen, da ja die einzelnen Meeresströmungen nicht nur in ihrer Konzentration Unterschiede aufweisen, 2. bei der Verschiedenheit der Struktur der Quallengewebe die einzelnen Gewebe für sich in bezug auf die Salzzusammensetzung zu untersuchen, 3. diese Untersuchungen in der Art auszuführen, wie A. Bethe[1] seine Untersuchungen über die Bedeutung der Elektrolyten für die rhythmischen Bewegungen der Medusen, speziell der Rhizostomen, vorgenommen hat, nämlich die Aufnahmsfähigkeit lebender Quallen für bestimmte Ionen, respektive Salzzusätze analytisch zu untersuchen. Für die ersten orientierenden Versuche in bezug auf den Gallertkörper dürften die zweckmäßigsten Objekte die Äquoreen sein, bei welchen die Gallertmasse sich leicht von den übrigen Organen abtrennen läßt.

Punkt 2 und 3 der aufgestellten Postulate gehört wegen Mangels an Material noch zu unseren Vorsätzen, über eine Untersuchung, entsprechend Punkt 1, sei berichtet:

Eine *Rhizostoma* aus der Triester Bucht lebte im hiesigen Laboratorium in etwa 10 *l* Meerwasser durch mehr als eine Woche. Mit Einschluß der Transportzeit dürfte sie 10 Tage auf

[1] Pflüger's Arch., *127*, p. 219, und *124*, p. 541.

dieses Wasserquantum angewiesen gewesen sein. Sie war am Ende dieser Zeit vollkommen munter. Sie wurde auf Filtrierpapier möglichst vom anhaftenden Wasser abgetrocknet; ihr Gewicht betrug 154 *g*. In einem Becherglase wurde sie nun auf dem Wasserbad langsam erwärmt, die gewonnene Flüssigkeit wurde durch ein aschefreies Filter dekantiert, der Rückstand wurde anhaltend ausgewaschen, die Filtrate und Waschwässer wurden in einem Meßkolben vereinigt. Der Filterrückstand wurde in einem Porzellantiegel vorsichtig verascht. Es blieben 0·0147 *g* Asche, welche frei war von Kupfer, Blei und Mangan, Spuren von Eisen enthielt, im übrigen aus 0·0035 *g* CaO, 0·0020 *g* MgO, 0·0066 *g* P_2O_5, 0·0020 *g* SiO_2 bestand.

Der wasserlösliche Teil reagierte schwach alkalisch; er enthielt:

Cl	3·1087 *g*
SO_3	0·3413
SiO_2	0·0118
P_2O_5	0·0043
CaO	0·1068
MgO	0·3554
Fe_2O_3	0·0018
Al_2O_3	0·0007
Mn	—
Na_2O	2·2295
K_2O	0·1079
Li	Spur
NH_3	vorhanden
Kontrollsulfate	6·615
Kontrollsulfate, berechnet	6·637 *g* (nach Abzug der P_2O_5 als Pyrophosphat, dagegen nicht der SiO_2).

Belege.

Der wasserlösliche Teil war auf 500 *cm*³ gestellt.

40 *cm*³ (für Halogen) gaben 0·9947 *g* AgCl, 0·0085 *g* Ag = 0·2487 *g* Chlor.

Brom und Jod [1] wurden nicht bestimmt.

[1] Jod konnte in 200 *cm*³ einer spontan abgeflossenen Flüssigkeit aus *Rhizostoma* nicht nachgewiesen werden, siehe auch p. 601.

100 cm^3 gaben 0·1991 g $BaSO_4$ = 0·06827 g SO_3.

140 cm^3 gaben 0·0033 g SiO_2, 0·0002 g Al_2O_3, 0·0005 g Fe_2O_3, 0·0019 g $P_2O_7Mg_2$ = 0·0012 g P_2O_5, 0·0299 g CaO, 0·2746 g $Mg_2P_2O_7$ = 0·0995 g Mg O.

100 cm^3 gaben 0·8743 g Alkalichlorid, 0·1112 g K_2PtCl_6.

50 cm^3 gaben 0·6615 g Kontrollsulfate.

Das Meerwasser, in welchem die *Rhizostoma* gelebt hatte (s bei 20° = 1·025), enthielt in 100 cm^3:

Cl	2·0612 g
SO_3	0·2354
SiO_2	0·0029
P_2O_5	min. Spur
CaO	0·0841
MgO	0·2252
Fe	min. Spur
Al	Spur
Na_2O	1·5107
K_2O	0·0564
Li	Spur
Kontrollsulfate	4·448
Kontrollsulfate, berechnet	4·442

Belege.

50 cm^3 gaben 4·1684 g Halogensilber = 1·0306 g Chlor.

Brom und Jod wurden nicht nachgewiesen.

250 cm^3 gaben 1·7165 g $BaSO_4$ = 0·5885 g SO_3.

500 cm^3 gaben 0·0146 g SiO_2, 0·4206 g CaO, 3·1066 g $Mg_2P_2O_7$ = 1·1259 g MgO.

100 cm^3 gaben 2·9355 g Alkalichlorid, 0·2905 g K_2PtCl_6.

50 cm^3 gaben 2·2240 g Kontrollsulfate.

Auf je 100 g berechnet, ergibt sich folgende Zusammenstellung:

	100 g *Rhizostoma*	100 g Seewasser
Cl	2·0186 g	2·0110 g
SO_3	0·2216	0·2297
SiO_2	0·0090	0·0028

	100 *g Rhizostoma*	100 *g* Seewasser
P_2O_5	0·0071	min. Spur
CaO	0·0716	0·0821
MgO	0·2321	0·2197
Fe_2O_3	0·0012	min. Spur
Al_2O_3	0·0005	Spur
Na_2O	1·4477	1·4739
K_2O	0·0701	0·0550
Li	Spur	Spur
NH_3	vorhanden.	

Es ist darauf hinzuweisen, daß der unlösliche Teil der Asche hier mit in Rechnung gezogen ist, daß er aber wahrscheinlich zum Teil schon ursprünglich ungelöst vorhanden war, wie wohl auch mehr als die ungelöst nachgewiesene Kieselsäure; daß auch bei anderen Substanzen es wahrscheinlich ist, daß ein Teil vielleicht in organischer Bindung, ursprünglich ungelöst sein mochte.

Wir finden zwar kleinere Differenzen als Macallum, aber doch solche, die über Analysenfehler hinausgehen. Besonders auffallend ist wie bei Macallum ein hoher Wert für Kalium, außerdem ist der hohe Siliciumwert (Macallum hat Silicium nicht bestimmt, vgl. l. c., p. 236), der geringere Calcium-, der gesteigerte Magnesiumgehalt hervorzuheben. Daß die Phosphate zum Teil in organischer Bindung vorhanden sind, zeigte die auf p. 600 mitgeteilte Analyse.

Die Differenzen sind wohl nur durch selektive Funktion zu erklären, im Vergleich mit Macallum's Untersuchungen wird auch eine Artspezifität der einzelnen Medusen bezüglich ihrer anorganischen Stoffe anzunehmen sein.

C. Über den blauen Farbstoff der Rhizostoma (Zoocyanin).[1]

Seit Krukenberg als erster systematische Untersuchungen über tierische und pflanzliche Farbstoffe ausgeführt und

[1] In einem kurzen Vortrag habe ich einiges über diesen Farbstoff beim internationalen Physiologenkongreß in Heidelberg 1907 berichtet.

proponiert hat, unter anderem auch die Annahme zurückgewiesen hat, daß blaue und violette Farbstoffe niederer Tiere Anilinfarbstoffe seien, sind mehrere solcher Farbstoffe eingehender studiert worden. Hier seien nur solche erwähnt, welche sich dem Pigment der *Rhizostoma* ähnlich verhalten.

Die Brüder De Negri[1] hatten den blauen Farbstoff der *Velella limbosa* als unlöslich in Äther, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, löslich in Wasser gefunden. Seine wässerige Lösung wurde durch Säuren rot, beim Erwärmen gelb, durch Alkalien amethystfarben, der ursprüngliche Farbenton war nicht restituierbar. Chlorkalk und »Terpentinessenz« entfärbten, Aceton und Benzaldehyd färbten rot. Besondere spektrale Eigenschaften fehlten.

M' Kendrick[2] fand, daß der Blaufarbstoff von *Cyanea* und *Aurelia* aus mikroskopischen Körnchen besteht, durch Maceration mit Seewasser dem Gewebe entzogen werden kann. Ammoniak fällte den Farbstoff amorph; der Farbstoff gab ein charakteristisches, dem des Farbstoffes von *Stentor coeruleus* ähnliches Spektrum (zwei Absorptionsstreifen; im Rot und im Orange).

Krukenberg[3] will keineswegs die Identität des blauen Farbstoffes von *Rhizostoma* mit denen von *Cyanea*, *Aurelia* und *Velella* behaupten. Er trocknete die Pigmentteile auf Glasplatten bei intensivem Sonnenlicht ein, fand Veränderungen des Pigmentes durch stärkeren Laugen- oder Säurezusatz, durch Alkohol, Chloroform etc., wobei braunrote Farbentöne entstehen. Der Farbstoff war löslich in Wasser, erfuhr durch schwach ammoniakalisches wie schwach angesäuertes Wasser keine auffallende Veränderung, Natronlauge wie Ammoniak färbten die wässerigen Lösungen amethystfarben, Kochsalz fällt die Lösungen. Alkohol, Aceton, Acetaldehyd, Benzol, Chloroform, Amylalkohol etc. verändern den in Wasser gelösten Farbstoff, es entstehen braune Flocken, Gerbsäure, Borsäure verändern ihn selbst nach Tagen nicht. Viel Kochsalz fällt den

[1] De Negri, zitiert Jahresbericht f. Tierchemie VII, p. 85, und Krukenberg, Studien, II. Reihe, 3. Abt., p. 63.

[2] J. of Anat. and Physiol, XV, p. 261.

[3] Studien, II. Reihe, 3. Abt., p. 65.

Farbstoff mehr oder weniger vollständig aus seiner Lösung, ebenso Bleiacetate; Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Jodjodkalium dagegen nicht. Der Farbstoff wurde durch Glycerin nicht verändert, wurde aber durch Glycerin nicht aus den Geweben extrahiert.

Die Gerbsäurefällung des Farbstoffes war eine vollständige. Der ausgewaschene Niederschlag war schwefelarm, eisenhaltig, frei von Kupfer und Mangan. Bei 55 bis 60° wurde der Blaufarbstoff purpurfarbig, bei höherer Temperatur braun. Salpetersäure zerstörte ihn rasch.

Über die charakteristischen Absorptionserscheinungen gibt Krukenberg eine Abbildung, aus welcher zu entnehmen ist, daß der im Gewebe ungelöste Farbstoff ein etwas anderes Spektrum zeigt als seine wässerige Lösung. Letztere hat drei charakteristische Absorptionsstreifen bei (aus Krukenberg's Abbildung auf Wellenlängen näherungsweise umgerechnet)

$\mu\mu$ 640—624, 605—579, 564—546.

Nach dem Erwärmen des Farbstoffes wurde der mittlere Streifen gegen Blau verschoben, noch mehr durch Ammoniakzusatz. Der bei direktem Lösen durch Ammoniak aus dem Gewebe erhaltene Farbstoff zeigte ein anderes Spektrum als der wässerig gelöste auf Ammoniakzusatz. Betreffend zahlreiche andere Details sei auf das Original verwiesen. Krukenberg meinte, daß Mc. Kendrick's *Cyanea*-Pigment das gleiche Spektrum gezeigt habe wie sein *Rhizostoma*-Pigment; M'Kendrick habe den dritten Streifen übersehen. Für das *Rhizostoma*-Pigment wird der Name Cyaneïn vorgeschlagen.

Etwa zu gleicher Zeit hatte Blanchard[1] gefunden, daß sich der wässerige Auszug des *Rhizostoma*-Farbstoffes beim Kochen unter Trübung entfärbe; ähnlich wirkten Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure. Essigsäure, Lauge, Schwefelammon veränderten ihn nicht, Ammoniak fällte blaue Flocken. Blanchard beobachtete bei dem Farbstoff wie Krukenberg drei Absorptionsstreifen.

---

[1] C. R. soc. biol. 1882, p. 724.

Über die histologischen Verhältnisse des Pigments führt schon Claus[1] an, daß es in feinen Körnchen im Gewebe ausgeschieden sei, mit keinem Organ in einiger Verbindung stehe.

Ausführlich hat J. Colasanti[2] seine Erfahrungen über das Pigment dargestellt. Er wies darauf hin, daß es sich in situ in dem Zellularprotoplasma zu bilden scheine, »welches ein gemeinsames Eigentum der Epidermoidalzellen einiger anderer Tiere ist«. Durch Druck oder Kochen oder durch die gewöhnlichen Lösungsmittel sei es nicht extrahierbar, gehe aber in längstens 24 Stunden durch reines Wasser in Lösung; die blaue Lösung wird bei 50° rost- oder salmrot; bei der Siedehitze verschwindet die Farbe. Die Blauviolettlösungen sind dichromatisch, leicht fluoreszierend, entfärben sich langsam im Sonnenlicht, geben ein dreibändriges Spektrum, welches, in der willkürlichen Skala Bunsen's dargestellt, auf Wellenlängen ungefähr übertragen, die Lichtauslöschungen bei μμ 629—611, 586—568, 549—536 ergibt. Die Farbstofflösungen faulten leicht, dabei verschwinden die Absorptionsstreifen, die Fäulnis kann durch Kaliumacetat verhindert werden. Die Absorptionsstreifen verschwinden auch beim Schütteln mit Luft im Licht. Phenol und Thymol lassen sich als Antiseptica nicht verwenden, sie verändern dauernd das Pigment. Im Gewebe bleibt der Farbstoff auch beim Trocknen dauernd blau. Colasanti meint, daß die optischen Verschiedenheiten, welche Rey-Lankester für Stentorin, M'Kendrick für *Cyanea*- und *Aurelia*-Farbstoff gegenüber seiner Spektraldarstellung gefunden haben, von Unvollkommenheit der Instrumente oder von Zersetzung ihrer Lösungen herrühren.

Die wässerigen Lösungen gerinnen nicht beim Erwärmen, entfärben sich aber bei 50°. In alkalischen Lösungen wurde die Blaufärbung zuerst viel intensiver, dann trat ein leichter, flockiger Niederschlag ein, die Blaufärbung wurde lilaviolett, blieb auch bei langem Kochen bestehen, verschwand aber durch Essigsäure. Die wässerigen Pigmentlösungen reagierten sauer, bei der Fäulnis wurden sie alkalisch. In der Rötung der Lösungen

---

[1] Diese Sitzungsberichte, *28* (1877).

[2] Moleschott's Untersuchungen, XIII, Heft 6.

durch Säuren vermutete Colasanti einen Oxydationsprozeß. Bei der Einwirkung von Laugen entstand eine Amethystlilafarbe, der Farbstoff fiel in Flocken aus. Ammoniak wirkte ähnlich wie Laugen, Salpetersäure gab aber wieder eine Blaufärbung. Ozon entfärbte rasch, Chlor, Bromdämpfe und Ammonsulfid langsamer. Alkohol oder Äther entfärbten rasch. Wasserstoff in statu nascendi, welcher Aplysienpigment entfärbt, war hier wirkungslos.

Obwohl das Blaupigment der *Velella spirans* einen anderen Farbenton hat als das Blaupigment von *Cassiopeia* oder *Rhizostoma,* haben sie doch teils physikalisch, teils chemisch gemeinsame Eigenschaften, ebenso wie die Blaufarbstoffe anderer Hydromedusen, des *Irenaeus,* die blauen Kerne der Salpen, der Siphonophoren, des *Stentor coeruleus* etc., »es nähern sich die Farbstoffe der erwähnten verschiedenen Tiere einem einzigen Farbstoff«, für welchen Colasanti den Namen Zoocyanin vorschlägt. —

Die Löslichkeit in Weingeist und Chloroform, wie die geringere Zersetzlichkeit weist dem in mancher Hinsicht ähnlichen Violettfarbstoff von *Aplysia punctata*[1] eine ganz andere Konstitution zu.[2]

Nach eigenen früheren Erfahrungen über Pigmente von Seetieren schien die Bildung eines flockigen Niederschlages mit Ammoniak und Laugen als Phosphat- oder Magnesianiederschlag verdächtig; die Beschreibungen Colasanti's über die Reaktionen des Farbstoffes an der Luft und am Licht schienen auch die Deutung als sekundäre Zersetzungserscheinungen zuzulassen, da der im Gewebe befindliche Farbstoff trotz der hygroskopischen Salze des Meerwassers nach Colasanti am Licht unverändert bleibt.

Krukenberg fand, daß der Blaufarbstoff auch in wässeriger Lösung, dem intensiven Sonnenlicht ausgesetzt, nicht alteriert wird, was ich bestätigen kann. Im allgemeinen möchte

---

[1] Raff. Paladino, Hofm. Beiträge, *11,* p. 65; C, A. Mac Munn, J. of Physiol. (engl.), *24,* p. 1; A. Briot, C. R. soc. biol., *56,* p. 899.

[2] v. Fürth's Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere, p. 512, gibt eine übersichtliche Zusammenstellung der bisher bekannten Pigmentreaktionen.

ich vorwegnehmen, daß ich bei Differenzen in den Beobachtungen von Krukenberg und Colasanti die Beobachtungen des ersteren bestätigen konnte.

Die geäußerten Vermutungen, betreffend den Niederschlag durch Laugen und die Zersetzung am Licht, konnten leicht insofern geprüft werden, als der aus den Farbstofflösungen von Rhizostomen durch Laugen in der Kälte entstehende Niederschlag tatsächlich vorwiegend Magnesiumverbindungen enthielt; andrerseits gaben abgetrennte Teile des blaugefärbten Schirmrandes, an der Luft getrocknet, mit Wasser einen Farbstoffextrakt, welcher an der Luft abgedunstet, beim folgenden Befeuchten mit Wasser und wiederholtem Abdunsten den Farbenton behalten konnte, wenn bakterielle Verunreinigungen abgehalten wurden. Dagegen änderte unreines Wasser die Farbe, ehe noch ein Fäulnisgeruch auftrat.

Es schien in Anbetracht der Differenzen in den Beobachtungen der zitierten Autoren wichtig, eine Reindarstellung des Farbstoffes zu versuchen, um die Reaktionen des Farbstoffes frei von jenen der Verunreinigungen zu erhalten. Die Darstellung gelingt unschwer durch Extraktion der pigmentführenden Teile mit viel destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur, Filtration der intensiv violettblauen Lösung auf großen Faltenfiltern und fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat. Verarbeitet wurden sukzessive die Pigmentteile von etwa 300 großen Rhizostomen.

Mit Rücksicht auf die genauen Angaben Krukenberg's über das Verhalten des Blaufarbstoffes im Gewebe, welche Angaben ich vollkommen bestätigen kann, sei auf sie verwiesen, und nur die Eigenschaften der wässerigen Lösungen seien näher geschildert. Ich möchte nur hervorheben, daß aus den Differenzen in der Lichtauslöschung des festen und des gelösten Blaufarbstoffes noch nicht auf eine Zerlegung geschlossen werden kann, weil auch der mit schwefelsaurem Ammon gefällte Farbstoff eine von seiner Lösung verschiedene Lichtextinktion zeigt.

Die durch Extraktion mit reinem, destilliertem, von Kohlensäure durch Durchlüftung befreitem Wasser aus den *Rhizostoma*-Geweben erhaltenen Farbstofflösungen reagierten an-

fangs neutral, niemals sauer; bei längerem Stehen wurden sie alkalisch und nahmen den charakteristischen Geruch der Gerberlohe an. Dann trat rasch eine Zersetzung ein. Auf Zusatz von geringen Mengen von Ammoniak wurde niemals eine intensivere Färbung (in frischen, unzersetzten Lösungen) bemerkt. Die filtrierten, klaren Lösungen waren im durchfallenden Licht prachtvoll blauviolett, im auffallenden Licht intensiv purpurrot. Die Lösung zeigte ein dreistreifiges Absorptionsspektrum, wie es Krukenberg beobachtet hat.

Stets war der Farbstoff gelöst, sobald der suspendierte Schleim sich gelöst hatte.

Auf Zusatz von festem (neutralem!)[1] Ammonsulfat, bis die Flüssigkeit ein spezifisches Gewicht von 1·1 zeigt, entsteht ein dicker, schleimig-gallertiger Niederschlag, meist von einer rauchbraunen Färbung, welcher sich in Wasser leicht löst, die Spektralreaktionen des Blaupigmentes in nur geringem Grade zeigt. Die von diesem Niederschlag gut zu filtrierende Flüssigkeit gibt durch weiteren geringfügigen Ammonsulfatzusatz keine Fällung. Erst bei einer Ammonsulfatkonzentration von etwa 22% entsteht eine reichliche Fällung, zwischen einem Ammonsulfatgehalt von 22 bis 27% ($s = 1 \cdot 15$) war der Farbstoff bis auf minimale Anteile gefällt. Es bleibt neben einer sehr geringen Menge Blaufarbstoff ein hellbrauner Farbstoff in der Lösung, welcher spektroskopisch nichts Charakteristisches zeigt; bei weiterem Ammonsulfatzusatz wird er auch gefällt. Bei weiter gesteigertem Ammonsulfatzusatz (zirka 35 bis 40%) entsteht noch ein gallertiger, fast farbloser Niederschlag, der nicht dialysierbar ist, durch Dialyse von Ammonsulfat befreit, eine schöne Biuretreaktion gibt; nach Zufügen von mehr als 40% Ammonsulfat wurden keine Fällungen mehr erhalten.

In konzentrierteren Farbstofflösungen tritt die Farbstofffällung etwas früher, in verdünnteren bei etwas höheren

[1] Solche Bemerkungen mögen dem Laboratoriumschemiker als naiv vorkommen; sie beziehen sich auf die Arbeitsverhältnisse am Meere, wo man in der Wahl der Reagenzien nicht immer vorsichtig ist. Die Meinung, daß manche differente Resultate auf primitive Verunreinigungen zurückzuführen sind, hat einiges für sich.

Ammonsulfatkonzentrationen ein.[1] Abgesehen von diesen Differenzen, welche sich durch den Farbstoffgehalt erklären ließen, war kein Unterschied in der Fällbarkeit des aus dem blauen Mantelsaum gewonnenen Farbstoffes gegenüber dem aus den Nesselorganen, respektive Rhizopodien gewonnenen zu beobachten.

Es ist noch zu erwähnen, daß bei einzelnen Rhizostomen sich Unterschiede in der Färbung finden. Die Jugendformen haben einen reiner blauen Farbenton, größere, ausgereifte Exemplare einen etwas mehr violetten. Ich glaube beobachtet zu haben, daß der Farbstoff der Jugendformen etwas leichter fällbar ist; doch sind solche Beobachtungen schwer exakt zu machen, ohne Gefahr zu laufen, durch Zersetzung Material zu verlieren. Es wurde als vorteilhafter angesehen, die Fällung des Farbstoffes mit Ammonsulfat so rasch als möglich durchzuführen.

Die Gesamtfällung des Blaufarbstoffes durch Ammonsulfat läßt sich gut filtrieren und mit einer gleich konzentrierten Ammonsulfatlösung auswaschen. Dabei geht aber immer etwas Farbstoff in Lösung; wie sich ergeben hat, ist die Ammonsulfatfällung nicht eine ganz quantitative. Die Verhältnisse dürften hier analoge sein, wie Osborne, Mendel und Harris[2] sie bei der Globulinfällung der *Ricinus*-Bohnen beobachtet haben.

Der ausgewaschene Farbstoff wurde in Wasser gelöst und mit Ammonsulfat fraktioniert gefällt, diese Fällungen wurden nochmals fraktioniert unter Kontrolle mittels des Spektrophotometers, bis optisch gleichartige Substanzen erhalten wurden. Von dieser Trennung und der optischen Charakterisierung soll später die Rede sein, vorerst mögen die allen so gereinigten Farbstofffraktionen gemeinsamen Eigenschaften aufgezählt werden.

---

[1] Ammoniakalische Lösungen werden durch Ammonsulfat bei niedrigerer Konzentration gefällt als neutrale. Z. B. aus einer bei einem Ammonsulfatgehalt von 22% klaren Farbstofflösung wurde durch Ammoniakzusatz ein Teil des Farbstoffes gefällt.

[2] Zeitschr. f. analyt. Chemie, *46* (1907), p. 213.

Die Blaufarbstoffe sind durch Dialyse vom Ammonsulfat zu befreien; die erhaltene Lösung ist sehr empfindlich, es entstehen bei anhaltender Dialyse violette und später braune Niederschläge, ebenso ist eine Veränderung beim Einengen der salzfreien Lösung im Vakuum kaum hintanzuhalten. Es wurden nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur schwarzbraune, wasserunlösliche Krusten erhalten.

Bei Gegenwart von Salzen sind die Farbstoffe recht beständig. So konnten die Ammonsulfatfällungen mehrere Wochen, auf den Filtern getrocknet, verwahrt werden, ohne sich in ihren optischen Qualitäten oder in ihrer Löslichkeit in Wasser zu ändern. Auch das Eindunsten im Vakuum bei Gegenwart von Ammonsulfat verändert die Farbstoffe nicht.

Allerdings, nach längerer Zeit, etwa einem Jahre, war auch in diesen Proben der größte Teil des Farbstoffes schwarzbraun und wasserunlöslich geworden.

Wird die wässerige Lösung erwärmt, so tritt bei 55° eine Braunfärbung ein; die Flüssigkeit bleibt klar. Zuerst verschwindet der Spektralstreifen in Rot, dafür entsteht eine Auslöschung im Blaugrün. Wird die Lösung verdampft, so scheidet sich der zersetzte Farbstoff unlöslich ab.

Durch Weingeist und Aceton entsteht rasch eine Braunfärbung und folgende Ausscheidung von braunen Flocken. Auch reinster Amylalkohol, Toluol und Chloroform bewirken diese Veränderung des Farbstoffes. Dabei tritt ein an Urobilin erinnernder Streifen im Blaugrün des Spektrums auf.

Die Wirkung von Säuren wurde gleich gefunden, wie Krukenberg und Colasanti es beschrieben haben. Nur zeigte sich eine größere Empfindlichkeit, wenn die Beobachtungen sich auf längere Zeit erstreckten. Auch gegen Kohlensäure im destillierten Wasser ist der Farbstoff empfindlich. Laugen zerstören den Farbstoff langsamer als Säuren, Ammoniak langsamer als fixe Alkalien; es entsteht eine klare, pfirsichblütenfarbene Lösung. Bei Gegenwart von durch Lauge fällbaren Substanzen kann der ganze Farbstoff an den Niederschlag fixiert und die Flüssigkeit ganz farblos werden.

Die Lösung bleibt aber vollkommen klar, wenn sie und die zu verwendende Lauge mit einem Überschuß von Natrium-

phosphat versetzt und nach dem Absetzen der Niederschläge filtriert worden waren und dann erst die Lauge zur Farbstofflösung zugesetzt wird. Auch bei gelindem Erwärmen und tagelangem Abstehenlassen tritt keine Trübung ein.

Eine Erwärmung auf etwa 40° beschleunigt die beschriebenen Reaktionen wesentlich.

Formaldehyd gibt mit den Farbstofflösungen keinen Niederschlag, bei der Härtung der Gewebe mit Formaldehyd wird der Farbstoff in seinen optischen Eigenschaften nicht verändert, jedoch ist er dann nicht mit Wasser herauszulösen. Er verhält sich in dieser Hinsicht gleich wie die Hauptmenge der organischen stickstoffhaltigen Substanzen der Quallengallerte, welche zum Teil an sich in Wasser löslich sind, nach der Formolbehandlung nicht mehr. Nach vielen Monaten blaßten die formolgehärteten, schön blauen Pigmentanteile, sowohl wenn sie in geschlossenen Gefäßen, als auch wenn sie offen aufbewahrt waren, ab und zeigten nur einen braunvioletten Farbenton.

Phosphorwolframsäure gibt einen voluminösen, blauen, durch Salzsäure rot werdenden Niederschlag, Phosphormolybdänsäure einen gelben, Kaliumwismutjodid und Jodjodkalium (Gegensatz zu Krukenberg) braune Niederschläge, welch letztere drei in Salzsäure unlöslich sind, Kaliumquecksilberjodid gibt einen blauen, durch Salzsäure hellviolett werdenden Niederschlag, Gerbsäure einen blauen Niederschlag.

Die Fällungen sind quantitativ, die Flüssigkeit über den Niederschlägen enthält keinen Farbstoff.

Ferrocyankalium plus Essigsäure gibt anfangs keine Reaktion, nach einigen Stunden spärliche Flöckchen, Salpetersäure gibt bei vorsichtigem Unterschichten eine gelbe Trübung, beim vorsichtigen Abdampfen mit Salpetersäure bleibt ein gelber Rückstand, welcher durch Lauge orangefarben wird. Wird nach dem Trocknen der Salpetersäureprobe noch längere Zeit erwärmt, so tritt die Xanthoproteinreaktion nur mehr schlecht auf.

Wird die blaue Färbung durch Aufkochen mit Salzsäure oder Lauge zerstört, so gibt die resultierende Lösung eine schöne Biuretreaktion.

Quecksilberchlorid gibt anfangs keine Fällung, später eine sich immer mehr verdichtende Trübung und dann einen Niederschlag, rascher auf Salzsäurezusatz.

Indifferente Fällungsmittel reißen Farbstoff mit, z. B. Chlorbarium oder Bleisalze. Wird eine verdünnte, sulfathaltige Farbstofflösung mit essigsaurem Barium ausgefällt, so gibt das Filtrat weder mit neutralem noch mit basisch essigsaurem Blei eine Fällung. Eisenchlorid gibt anfangs eine Verfärbung, ganz allmählich eine reichliche Fällung.

Millon's Probe ist schwach positiv, die Tryptophanreaktionen sind negativ, die mit Salzsäure längere Zeit gekochte, ammonsulfatfreie Lösung gibt mit Fehling'scher Flüssigkeit keine Reduktion.

Natriumhypochlorit gibt sofortige Entfärbung bis auf einen hellgelben Ton unter Gasentwicklung, Jodsäure eine langsamere Entfärbung, keine Jodausscheidung. Wasserstoffsuperoxyd (Merck) bewirkt anfangs keine Veränderung, langsam tritt Abblassen der Lösung und geringe Gasentwicklung ein.

Hydrazinhydrat wirkt anfangs wie Ammoniak, die blaue Lösung wird schön rot, die Spektrallinien werden sehr blaß; im Grünen des Spektrums tritt eine Verdunklung ein und ein schärferer Streifen im Blaugrün. Später entwickelt sich eine geringe Menge Gas und die Lösung verblaßt vollständig.

Der durch Ammonsulfat entstandene Niederschlag ist in Glycerin unlöslich (vgl. Krukenberg, zit. p. 607). Die Ammonsulfatfällungen waren immer amorph.

Gegen das Vakuum ist der Blaufarbstoff unempfindlich; wenigstens kann gesagt werden, daß seine ammonsulfathaltige Lösung bei einer Temperatur von zirka 35° ohne Schaden zur Trockne gebracht werden kann, ohne ihre optischen Eigenschaften zu ändern und ihre Löslichkeit in Wasser einzubüßen. Mit der dialysierten wässerigen Lösung kann wegen der früher geschilderten Zersetzlichkeit dieser Versuch nur soweit angestellt werden, daß gezeigt werden kann, das Evakuieren selbst ändere den Farbstoff nicht.

Daß dem Blaufarbstoff die Rolle eines Respirationsfarbstoffes zukomme, ist demnach nicht anzunehmen.

Nach diesen Erfahrungen schien es zwar zulässig zu sein, die Blaufarbstoffe der *Rhizostoma* als Eiweißkörper aufzufassen, doch mußte noch der Einwand erwogen werden, ob nicht etwa Eiweißkörper dem Farbstoff nur anhaften und seine diversen Reaktionen bewirken.

Es wurden zu diesem Behuf größere Stücke von ungefärbter Quallengallerte mit Wasser maceriert, die Lösungen wurden mit Ammonsulfat fraktioniert gefällt. Dabei wurden innerhalb der Fällungsgrenzen des Blaufarbstoffes keine nennenswerten Fällungen erhalten.

Ein sicherer Beweis dafür, daß die dargestellten Farbstoffe frei seien von organischen ungefärbten Verunreinigungen, werde sich, so konnte man erwarten, bei systematischen spektrophotometrischen Untersuchungen erbringen lassen. Wenn verschiedene Fraktionen die gleichen Lichtextinktionen bei gleichen Konzentrationen ihrer Lösungen aufweisen, so ist damit eine Beimengung nicht färbender Substanzen ausgeschlossen.

Die Konzentration wurde bestimmt durch Eindampfen der Farbstofflösung zur Trockne, längeres Erwärmen im Trockenkasten auf 110°; der Farbstoff wird dabei zwar verändert, jedoch unlöslich; der Rückstand wird mit Wasser und einer Spur Essigsäure aufgenommen, durch ein Ludwig'sches Glaswollfilter filtriert und mit Wasser ausgewaschen.

Diese Untersuchung konnte sich allerdings nur auf die Anwesenheit koagulierbarer Eiweißkörper beziehen, andere Verunreinigungen schienen aber nach der Darstellungsart von vornherein ausgeschlossen und kommen für die Charakterisierung des Farbstoffes, als eines Eiweißkörpers, nicht in Betracht.

So wurden die Lösungen der einzelnen Fraktionen auf ihr Extinktionsvermögen in der Gegend der stärksten Lichtauslöschung (590—580 μμ) geprüft; gleichzeitig wurde die Bestimmung der Konzentration vorgenommen. Hierauf wurden die Lösungen auf annähernd gleiche Konzentration verdünnt (um ungleiche Fällungen zu vermeiden, da ungleich konzentrierte Lösungen Unterschiede in ihrer Fällbarkeit zeigten, andrerseits, wie schon hervorgehoben, die Fällungen nicht

ganz quantitativ sind) und nun nochmals durch Ammonsulfatfällung fraktioniert. Diese Fraktionierung wurde höchstens dreimal durchgeführt, obwohl es vielleicht noch notwendig gewesen wäre, zu öfters wiederholten Malen zu fraktionieren. Allein letzteres verbot die Befürchtung, durch Zersetzungen Material zu verlieren. Wie früher erwähnt, konnte kein Desinfektionsmittel, nicht einmal Toluol, den Lösungen zugesetzt werden, ohne die Farbstoffqualitäten zu verändern.

Die einzelnen Fraktionen zeigten in ihrem optischen Verhalten, obwohl im wesentlichen die Farbqualitäten die gleichen waren, doch vor dem Spektrophotometer Unterschiede, welche über die Beobachtungsfehler hinausgehen. Auch für das freie Auge zeigten einzelne Fraktionen etwas verschiedene Farbentöne. Die niederen Fraktionen (durch geringeren Ammonsulfatzusatz) waren mehr blau, die höheren mehr violett; schließlich wurden braune Niederschläge durch Ammonsulfat erhalten.

Da diese Beobachtungen nur für die Kenntnis der Farbstoffe an sich und für die Frage ihrer Reinheit von Interesse sind, weitergehende Schlüsse aus ihnen nicht gezogen werden können, so mögen sie nicht mit allen Details, sondern nur in den wichtigsten Ergebnissen mitgeteilt werden.

Zwei Proben der durch Extraktion der Pigmentteile mit Wasser gewonnenen Farbstofflösungen, welche durch Zusatz von etwa 17% Ammonsulfat und Filtration von den hauptsächlichen Verunreinigungen befreit worden waren, ergaben nach der Verdünnung auf etwa das zehnfache Volum mit Wasser folgende Extinktionskoeffizienten:

Wellenlänge	Extinktionskoeffizienten	
	Probe vom Jahre 1905	Probe vom Jahre 1908
700	0·054	0·056
671	0·103	—
662	0·134	0·170
646	0·235	0·313
633	0·332	0·431
619	0·306	0·384
605	0·371	0·462

Wellenlänge	Extinktionskoeffizienten	
	Probe vom Jahre 1905	Probe vom Jahre 1908
592	0·451	0·566
580	0·421	0·530
569	0·384	0·487
559	0·378	0·471
549	0·375	0·471
540	0·344	0·443
532	0·323	0·389
524	0·310	0·389
510	—	0·328
497	0·239	—

Da bei den Beobachtungen am Spektrophotometer nicht rein monochromatisches Licht ins Auge kommt, so ist bei den Angaben der Wellenlängen eine Einschränkung zu machen, es sind immer die höchsten beobachteten Wellenlängen angegeben. Über die Beschaffenheit des verwendeten Spektrophotometers und die Art der Beobachtung wird auf die Abhandlung über den Blaufarbstoff von *Crenilabrus pavo*[1] verwiesen.

Nach dreimaliger Fraktionierung in der früher mitgeteilten Weise wurden die auf p. 619 angegebenen Werte erhalten.

Aus diesen spektrophotometrischen Daten kann wohl unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten wegen der plötzlich ansteigenden Lichtextinktionen und der dadurch gegenüber den gewohnten spektrophotometrischen Versuchen verursachten größeren Fehler geschlossen werden, daß die untersuchten Farbstoffe frei waren von nennenswerten Mengen koagulierbarer, ungefärbter Verunreinigungen. Solche müßten in allen drei Fraktionen ganz gleichmäßig mitgefällt worden sein. Überdies ist auf das sehr große Lichtextinktionsvermögen dieser Farbstoffe hinzuweisen, welches in seiner maximalen Lichtauslöschung (bei zirka 590 μμ) jene des Oxyhämoglobins (Maximum bei zirka 540 μμ) um etwa das Vierfache übertrifft. Eine ungleich starke Verunreinigung der Fraktionen müßte dadurch sehr auffallende Differenzen ergeben. Ich habe eine

[1] Diese Sitzungsberichte 1912.

Wellenlänge	Extinktionskoeffizienten		
	Fällung bei 24%	Fällung bei 22%	Fällung bei 25·6%
	Ammonsulfatgehalt		
680	0·116	—	—
660	0·339	0·162	0·125
640	0·809	0·362	0·316
630	0·782	0·349	—
620	0·765	0·338	0·294
600	1·068	0·496	0·402
590	1·183	0·544	0·451
580	1·049	0·462	0·417
570	0·975	0·464	0·380
560	0·979	0·456	0·402
550	0·975	0·450	0·373
540	0·838	0·402	0·336
530	0·738	0·358	0·316
520	0·674	0·318	0·301
510	0·544	0·286	0·297
500	—	0·240	0·286
Konzentration der Lösung	0·0431% (75 cm^3, 0·0323 g Rückstand)	0·0213% (60 cm^3, 0·0128 g Rückstand)	0·0142% (100 cm^3, 0·0142 g Rückstand)

ziemliche Zahl solcher Versuche ausgeführt, welche analoge Werte ergeben haben.

Miteinander verglichen, weisen die erhaltenen Werte kleine Abweichungen auf, die sicher zum Teil auf den verschiedenen optischen Qualitäten der Lösungen beruhen. Es wurde schon hervorgehoben, daß die Farbstoffällungen bei einem geringeren Konzentrationsgrad an Ammonsulfat eine mehr blaue, die höheren Fällungen eine mehr violette Farbe haben. Der leichter fällbare Farbstoff zeigt eine stärkere Lichtauslöschung im Rot, eine geringere im Blau. Ob bei einem und demselben Tier nebeneinander verschiedene von diesen — zweifellos einander sehr verwandten — Farbstoffen vorkommen, läßt sich auf Grund meiner Arbeitsweise nicht sagen,

da ich immer den Farbstoff von einer größeren Zahl von Rhizostomen gleichzeitig verarbeitet habe.

In den Anfangsstadien der Zersetzung der Farbstoffe tritt eine stärkere Auslöschung im Blauen auf, während der Streifen im Roten sehr abblaßt und nur durch einen Schatten vom Streifen im Gelb getrennt wird. Letzterer Streifen verbreitert sich; dabei hat die Lösung noch immer eine intensiv und rein violettblaue Farbe. Die etwas geringere Auslöschung bei 640—620 $\mu\mu$ in den Fraktionen gegenüber dem Ausgangsmaterial (p. 617) könnte eventuell schon auf eine beginnende Veränderung der genugsam als empfindlich geschilderten Farbstoffe zu beziehen sein. Bei weitergehender Zersetzung nimmt die Lichtextinktion rasch ab. Die Absorptionsstreifen werden immer undeutlicher, neben einer diffusen Auslöschung tritt ein verschwommener Absorptionsstreifen bei etwa 540 $\mu\mu$ auf; die Lichtauslöschung im Violetten nimmt sehr zu.

Im Ultraviolett konnten keine Absorptionsstreifen beobachtet werden; die Lichtabsorption des Farbstoffes ist gering.

Von einer bei 23% Ammonsulfatzusatz gefällten Fraktion wurde eine Elementaranalyse ausgeführt.

Es ergab sich folgende Elementarzusammensetzung:

Kohlenstoff	51·69%
Wasserstoff	7·14
Stickstoff	10·38
Schwefel	1·26
Asche	4·0

Belege.

0·1453 *g* gaben 0·2754 *g* Kohlensäure, 0·0934 *g* Wasser, 0·0058 *g* Asche. Die Asche reagierte neutral, enthielt Eisen, Aluminium, Kieselsäure.

0·1170 *g* gaben nach Dumas 10·25 cm^3 trockenen Stickstoff von 8·4° und 740·0 *mm* Quecksilberdruck.

Eine Probe auf Ammoniak nach Schlösing war negativ.

0·1203 *g*, mit Soda und Salpeter geschmolzen, gaben 0·0110 *g* reines Bariumsulfat. Phosphorsäure war nicht vorhanden.

In Zusammenfassung der Reaktionen und der elementaren Zusammensetzung dürfte der Beweis erbracht sein, daß diese Farbstoffe zu den Eiweißkörpern zu rechnen sind. Über ihre

Funktion kann nichts ausgesagt werden; es mag nur darauf hingewiesen werden, daß alle vorstehenden Teile der *Rhizostoma* intensiv gefärbt sind, ferner darauf, daß der Farbstoff bei den Jugendformen am meisten hervortritt, bei alten, eiertragenden Stücken, wie schon Krukenberg mitteilt, einem schmutzig braunroten Farbstoff Platz macht.

Krukenberg, welcher den Farbstoff bisher am genauesten studiert hat, schlägt für ihn und ihm verwandte Quallenfarbstoffe den Namen Cyaneïn, Colasanti den Namen Zoocyanin vor. Der letztere Name scheint zweckmäßiger gewählt, ich möchte mich daher dem Vorschlag Colasanti's anschließen.

Die Untersuchungen werden mehrfach fortgesetzt; über die Eiweißsubstanzen des Medusenkörpers wird demnächst berichtet werden.

Über Tetraäthylester und Tetramid der Asparagindicarbonsäure als Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäureester

von

Roland Scholl, Karl Holdermann und Armin Langer.

Aus den chemischen Instituten der Technischen Hochschule Karlsruhe und der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1913.)

Unsere Mitteilung enthält vor 10 Jahren begonnene und nach langer Unterbrechung in den letzten Jahren wieder aufgenommene erste Versuche zur Lösung eines Problems, das hier nicht erörtert werden soll. Ihre Veröffentlichung, losgelöst von den Zusammenhängen, erfolgt lediglich aus äußeren Gründen.

Von den Methoden zur Darstellung des Dicarbintetracarbonsäureäthylesters eignet sich am besten die von Blank und Samson[1] durch Erhitzen von Brommalonsäureester[2] in Benzollösung mit wasserfreiem Kaliumcarbonat. Den nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium vom Benzol befreiten Ester haben wir durch

---

[1] Berl. Ber., *32*, 860 (1899).

[2] Bei der Darstellung des Brommalonsäureesters nach Knövenagel (Berl. Ber., *21*, 1355 [1888]) erhält man ein besonders reines farbloses Produkt in einer Ausbeute von 90% der Theorie, wenn man das Rohprodukt, nach Entfernung des gelösten Bromwasserstoffes durch einen trockenen Luftstrom, im Vakuum fraktioniert. Der Ester siedet unter 10 *mm* Druck bei 115 bis 117°. Seine Dämpfe greifen in warmem Zustande die Augen heftig an.

fraktionierte Vakuumdestillation und darauffolgendes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Er siedet unter 10 *mm* Druck ohne Zersetzung bei 193° und läßt sich durch Eindunsten seiner ätherischen Lösung in besonders großen schönen Krystallen erhalten.

I. Ammoniakadditionsprodukt des Dicarbintetracarbonsäureesters (Asparagindicarbonsäuretetraäthylester).

Nach Versuchen von **Karl Holdermann.**[1]

Man übergießt 20 *g* gepulverten Dicarbintetracarbonsäureester mit 50 cm^3 Alkohol, sättigt bei 0° mit Ammoniak, wobei der Ester ganz in Lösung geht, läßt 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, gießt von einem geringen Bodensatze ab und vertreibt den Alkohol auf dem Wasserbade.[2] Man versetzt das zurückbleibende dicke, gelbliche Öl mit 60 cm^3 zehnprozentiger Salzsäure, wobei der größte Teil in Lösung geht, filtriert von der geringen Menge rasch erstarrenden, unangegriffenen Dicarbintetracarbonesters ab, versetzt das Filtrat mit festem Natriumcarbonat im Überschuß, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf und trocknet mit Pottasche. Der Äther hinterläßt beim Verdampfen das Additionsprodukt als farb- und geruchloses, dickes Öl in einer Menge von 16 *g*.

Die Verbindung läßt sich auch in einfacherer Weise erhalten durch Stehenlassen des feingepulverten Dicarbinesters mit 3 Teilen 25prozentigem wässerigen Ammoniak bei Zimmertemperatur. Der Ester verflüssigt sich schon nach kurzer Zeit und das am Boden liegende Öl ist nach 1 bis 2 Tagen in verdünnter Salzsäure vollkommen löslich geworden. Man zieht es dann im Scheidetrichter ab und verarbeitet es, wie oben

---

[1] Diese Versuche sind schon vor 10 Jahren ausgeführt worden und in der Dissertation von K. Holdermann (Karlsruhe 1904) niedergelegt.

[2] Läßt man die alkoholische Lösung längere Zeit, wochenlang, stehen, so scheiden sich allmählich größere Mengen eines weißen Körpers aus. Derselbe ist wahrscheinlich im wesentlichen identisch mit dem im zweiten Kapitel beschriebenen Tetramid, konnte aber von uns trotz vielen Bemühungen nicht in reinem Zustande erhalten werden. Die alkoholische Lösung enthält auch nach dieser Zeit noch unveränderten Dicarbintetracarbonsäureester.

angegeben, auf die reine Verbindung durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen durch Natriumcarbonat.

Der ölige Ester ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser und schwerer als dieses. Von verdünnten Säuren wird er, wie erwähnt, leicht aufgenommen.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{23}O_8N$ eines Additionsproduktes von 1 Mol NH_3 an Dicarbintetracarbonsäureester.

0·2156 *g* Substanz gaben 0·3966 *g* CO_2 und 0·1380 *g* H_2O.
0·2341 *g* Substanz gaben 9·1 *cm*³ N (22°, 760 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{23}O_8N$ (333·19)
C	50·17	50·42
H	7·16	6·96
N	4·50	4·20

Das angelagerte Ammoniak, beziehungsweise seine Bestandteile zeigen unter verschiedenen Bedingungen eine sehr verschiedene Haftfestigkeit. Aus seinen (bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten) Lösungen in verdünnten Säuren wird der Ester durch alkalische Mittel unverändert ausgeschieden. Durch siedende Natronlauge wird er ohne Ammoniakverlust langsam verseift. Bei der Destillation im luftverdünnten Raume wird er dagegen wieder in seine Komponenten zerlegt, und zwar ohne nennenswerte anderweitige Zersetzung. Die Entbindung von Ammoniak beginnt bei 15 *mm* Druck bei etwa 135°, wird bei steigender Temperatur lebhafter und hört bei 180° auf. Bei 194° destilliert fast reiner, rasch erstarrender Dicarbintetracarbonsäureester unter Hinterlassung eines ganz geringen Rückstandes und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 56°. Seine Reinheit wurde durch die Elementaranalyse bestätigt (gef. C 52·73, H 6·67; ber. für $C_{14}H_{20}O_8$: C 53·14, H 6·38).

Gleichfalls zum Dicarbintetracarbonsäureester zurück führt die Einwirkung von salpetriger Säure. Auf 1 *g* Ester in verdünnter Salzsäure wurden dabei bis zur

Endreaktion auf Jodkaliumstärkepapier 11·5 cm^3 einer zweiprozentigen Natriumnitritlösung verbraucht, das sind 0·23 g Nitrit statt 0·22 g, der für den Verbrauch von 1 Mol berechneten Menge. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich sofort ein grünes Öl ab, das alsbald zu hellgrünen Krystallen erstarrt.[1] Diese zeigten nach dem Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt 54°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei sie farblos wurden, den Schmelzpunkt 56°, waren stickstofffrei, reduzierten sofort alkalische Permanganatlösung und gaben sich durch diese Eigenschaften und durch das Ergebnis der Elementaranalyse (gef. C 53·02, H 6·29; ber. für $C_{14}H_{20}O_8$: C 53·14, H 6·38) als Dicarbintetracarbonsäureester zu erkennen.

Diese beiden Reaktionen des Ammoniakadditionsproduktes, welche unter Rückbildung von Dicarbintetracarbonsäureester verlaufen, könnten, für sich allein betrachtet, zu der Annahme führen, daß das Ammoniak nicht an die Äthylendoppelbindung, sondern an die Carbonyldoppelbindung einer Estergruppe gebunden sei unter Bildung derselben Gruppe $-C(OH)(NH_2)OC_2H_5$, die Joh. Meister[2] — ob mit Recht oder Unrecht bleibe dahingestellt — im Ammoniakadditionsprodukt des β-Uramidocrotonsäureesters angenommen hat. Einer solchen Annahme würde aber die Beständigkeit unseres Produktes gegen Säuren und Alkalien widersprechen, die nur mit der Addition an die Äthylenbindung vereinbar ist. Das Produkt wäre darnach Asparagindicarbonsäuretetraäthylester (α-Aminoäthan-ααββ-tetracarbonsäureäthylester) $(COOC_2H_5)_2 . C(NH_2) . CH(COOC_2H_5)_2$. Das wird auch durch die bekannte Entstehungsweise von inaktiver Asparaginsäure und deren Ester beim Erhitzen von Fumar- und Maleinsäure, beziehungsweise deren Estern mit Ammoniak und ähnliche Vorgänge,[3] sowie durch die im folgenden Kapitel mitgeteilte Tatsache, daß Dicarbintetracarbonsäureester mit flüssigem Ammoniak Asparagindicarbonsäuretetramid liefert, höchst wahrscheinlich

---

[1] Die grüne Farbe rührt von einem in kleiner Menge entstandenen Nitrosokörper her, der sich beim Erhitzen des Rohproduktes unter Bildung brauner Dämpfe zersetzt.

[2] Annalen, *244*, 242 (1888).

[3] Vgl. Weyl's Methoden der organischen Chemie (1911), II, 900, 907.

gemacht. Der Beweis dafür befindet sich in der folgenden Mitteilung der Herren Dr. Ernst Philippi und Dr. Alfred Uhl, von welchen ersterer nach kurzer Beschäftigung mit diesem Gegenstande in Graz die Untersuchung des fraglichen Esters an dem Punkte, wo unsere Versuche abgebrochen worden waren, im Einvernehmen mit uns, aber vollkommen selbständig mit Uhl in Wien aufgenommen und erfolgreich zu Ende geführt hat.

Durch die Leichtigkeit der Rückbildung von Dicarbintetracarbonsäureester stellt sich Asparagindicarbonsäuretetraäthylester in einen gewissen Gegensatz zu *l*-Asparaginsäurediäthylester, der mit salpetriger Säure in Diazobernsteinsäureester, und zu *l*- und (*d*+*l*)-Asparaginsäure, die bei der gleichen Behandlung in die entsprechenden Apfelsäuren übergehen. Man kann das damit erklären, daß an der Äthylenbindung des Dicarbintetracarbonsäureesters, entsprechend deren Unfähigkeit, Brom zu addieren,[1] nur geringe Beträge von Affinitätsresten vorhanden sind.

II. Asparagindicarbonsäuretetramid (α-Aminoäthan-ααββ-tetracarbonsäureamid) $(CONH_2)_2C(NH_2).CH(CONH_2)_2$.

Nach Versuchen von **Armin Langer.**

Dieses als Pulver für die Untersuchung unbrauchbare, weil in dieser Form äußerst hygroskopische und leicht zersetzliche Amid erhält man in prachtvollen glänzenden und stark lichtbrechenden dicken Krystalltafeln oder Prismen bis zu 1 *cm* Durchmesser aus Dicarbintetracarbonsäureester und flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. Das Resultat ist abhängig vom Verhältnis der angewandten Mengen Ester und Ammoniak. Bleibt die Ammoniakmenge unterhalb einer bestimmten Grenze, so tritt in kurzer Zeit homogene Lösung ein und alsbald beginnt die Abscheidung des Amids in Ausbeuten, die wegen seiner Löslichkeit im umgekehrten Verhältnis zur Ammoniakmenge stehen und bis über 99% der Theorie hinaufsteigen können. Nimmt man mehr Ammoniak, z. B. auf 2 *g*

[1] Conrad Berl. Ber., *14*, 619 (1881).

Ester 5 cm^3 (gemessen vor dem Eintragen des nicht gekühlten Esters), so erfolgt nach der Lösung des Esters Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten, die erst nach einigen Wochen wieder verschwindet, unter gleichzeitiger Abscheidung sehr geringer Mengen eines gelben krystallinischen Körpers in sphärischen Gebilden an den Gefäßwandungen. Dieser Körper, der in Alkohol unlöslich ist, löslich in heißem Wasser und mit lebhaft zitronengelber Farbe in verdünnter Natronlauge, ist vom Asparagindicarbonsäuretetramid ganz verschieden und wurde nicht weiter untersucht.

Zur Darstellung des Amids verfährt man nun am besten in folgender Weise: Ein weiteres Bombenrohr, das an seinem zugeschmolzenen Ende mit Wasser ausgemessen und mit einem Ölstift annähernd in Kubikzentimeter eingeteilt ist, wird in einer Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Äther in einem Dewar'schen Gefäße mit 12 cm^3 trockenem Ammoniak beschickt,[1] 10 g in derselben Kältemischung gekühlter, vollkommen reiner Dicarbintetracarbonsäureäthylester eingetragen,[2] das Rohr in der Kältemischung zugeschmolzen (Capillare lang und dünn zum Zwecke leichteren Öffnens) und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Ester ist nach kurzer Zeit in Lösung gegangen. Über Nacht beginnt die Ausscheidung des Amids und ist nach 60 Stunden beendet. Um die an der Wandung anhaftenden kompakten Krystalle rein aus dem Rohr herauszubringen, wird dieses mit der Capillare nach unten eingespannt, letztere nach einiger Zeit abgebrochen und infolgedessen die Flüssigkeit durch den Druck ihrer Dämpfe herausgeblasen. Das Rohr wird unmittelbar über den Krystallen abgesprengt, diese in möglichst unversehrten Individuen (weil so am widerstandsfähigsten gegen Feuchtigkeit) rasch losgemacht und nach dem Waschen mit wenig wasserfreiem Äther in

[1] Spez. Gewicht des flüssigen Ammoniaks bei —50° 0·695, Temperatur der Flüssigkeit unter Atmosphärendruck —37 bis 38°, Dampfdruck bei 10° 6, bei 20° 8·4 Atmosphären.

[2] Einfacher wäre natürlich, zuerst den Ester in das in der Kältemischung gekühlte Rohr zu bringen und es dann mit flüssigem Ammoniak zu beschicken. Wir können aber keine genaue Angabe machen, bis zu welcher Höhenmarke dann Ammoniak kondensiert werden soll.

einem dicht schließenden Wägeglas verschlossen im Exsikkator aufbewahrt. Ausbeute 6·4 *g* statt, wie berechnet, 6·8 *g*.

Für die Analyse wurden nur unbeschädigte große Krystalle verwendet, gleich nach ihrer Herstellung und viertelstündigem Verweilen in einem mit Ätzkalk und festem Paraffin beschickten Exsikkator. Die Verbrennungen, von Herrn Dr. W. Egerer mit dankenswerter Liebenswürdigkeit ausgeführt, gaben nur bei sehr langer hocherhitzter Kupferoxydschicht und sehr vorsichtigem Anwärmen, die Stickstoffbestimmungen nur nach Kjeldahl gute Resultate.

0·3384 *g* Substanz gaben 0·4052 *g* CO_2 und 0·1519 *g* H_2O.
0·3636 *g* Substanz gaben 0·4415 *g* CO_2 und 0·1762 *g* H_2O.
0·3326 *g* Substanz gaben 0·1319 *g* NH_3.
0·2786 *g* Substanz gaben 0·1088 *g* NH_3.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_{11}O_4N_5$ (217·14)
	I	II	III	IV	
C	32·66	33·12	—	—	33·16
H	5·02	5·42	—	—	5·11
N	—	—	32·61	32·13	32·26.

Das Amid riecht auch in trockenem Zustande nach Ammoniak. Im evakuierten Schwefelsäureexsikkator verlor ein großer Krystall von 0·6327 *g* in den ersten 24 Stunden 0·0338 *g*, nach 10 Tagen im ganzen 0·0561 *g*, doch war die Gewichtsabnahme damit noch nicht beendet. Es löst sich in Form der Krystalle unter knisterndem Geräusch wie von decrepitierendem Kochsalz leicht in Wasser unter Zersetzung, ist ferner löslich in Eisessig, unlöslich dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol. In gepulvertem Zustande zieht es wohl infolge der rapiden Abgabe von Ammoniak sehr rasch Wasser an und geht an der Luft in kurzer Zeit in eine klebrige Masse über. Große, klare Krystalle werden bei langsamem Erhizen bei 110° trüb und porös, färben sich von 150° ab dunkel, blähen sich bei etwa 220° auf und sind bei 230° in eine kohlige Masse verwandelt.

Versuche zur Darstellung eines Tetraoxydianthrachinonyls mit Alizarinstellung der Hydroxyle

von

Christian Seer und **Ehrenreich Karl.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1913.)

I.

Als vor einer Reihe von Jahren durch R. Scholl und seine Mitarbeiter[1] die für die Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe wichtige Körperklasse der Dianthrachinonyle erschlossen und als Folge dieser Entdeckung von dem einen von uns auf Veranlassung von R. Scholl das 4,4′-Dioxy-1,1′-dianthrachinonyl[2] synthetisiert wurde, tauchte auch der Gedanke auf, ein Tetraoxydianthrachinonyl mit Alizarinstellung der Hydroxyle darzustellen, um den Einfluß kennen zu lernen, welchen die Aneinanderkettung zweier Molekeln Alizarin auf die färberischen Eigenschaften des letzteren hervorzurufen vermag.

In der Verfolgung dieser Idee wurde unter anderem auch der vergebliche Versuch angestellt, das bekannte 4-Aminoalizarin durch Diazotieren und Umsetzung der Diazoniumverbindung mit Kaliumjodid in 4-Jodalizarin zu verwandeln,[3]

---

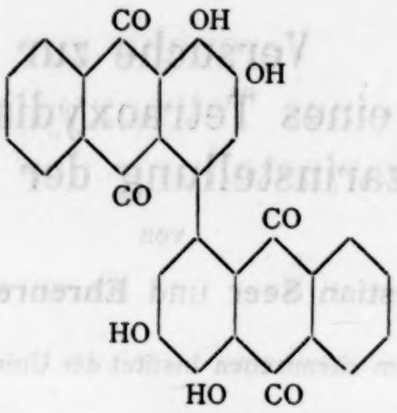
[1] Scholl, B., *40*, 1696 (1907).

[2] Scholl und Seer, B., *44*, 1098 (1911).

[3] Diese Versuche wurden im Jahre 1906 an der Technischen Hochschule in Karlsruhe ausgeführt. Wie wir jetzt festgestellt haben, läßt sich das 4-Aminoalizarin auch nach der inzwischen von O. N. Witt (B., *42*, 2953 [1909]) mitgeteilten Methode zur Diazotierung schwach basischer Amine nicht in das entsprechende Diazoniumsalz verwandeln.

aus dem wir durch Erhitzen mit Kupferpulver — nötigenfalls nach vorausgegangener Methylierung — das 3, 4, 3′, 4′-Tetraoxy-1, 1′-dianthrachinonyl (I) zu gewinnen hofften.[1]

I.



Nachdem inzwischen C. Graebe[2] die vollständige Methylierung des Alizarins gelungen ist, haben wir die Versuche zur Darstellung des »Dializarins« (I) wieder aufgenommen.

Durch Nitrieren des Alizarindimethyläthers bei tiefer Temperatur erhielten wir sowohl mit Schwefelsäure und Kaliumnitrat als auch mit Salpetersäure (spez. Gew. 1·51) neben einer geringen Menge eines nicht näher untersuchten Oxykörpers einen Mononitroalizarindimethyläther. Da beim Nitrieren des Diacetylalizarins unter ähnlichen Bedingungen im wesentlichen eine 4-Nitroverbindung entsteht,[3] war es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß auch in unserem Falle der Eintritt der Nitrogruppe in den Anthrachinonkern an der gleichen Stelle erfolgt, die erhaltene Verbindung also der 4-Nitroalizarindimethyläther war.

Auf folgendem Wege ist es uns gelungen, die Richtigkeit dieser Annahme zu bestätigen: Wir verwandelten die Nitrogruppe durch Reduktion mit Ammoniumsulfid in die Amino-

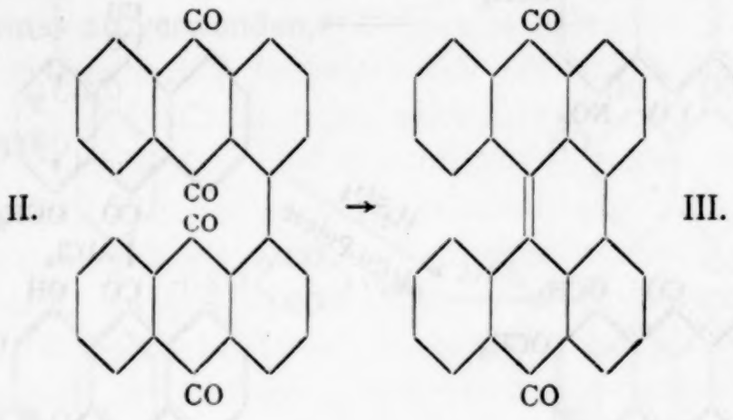
---

[1] Neuerdings haben wir in Gemeinschaft mit J. Daimer Versuche angestellt, das nach dem D. R. P. 77179 (Farbwerke Meister, Lucius & Brüning) durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium erhältliche 4-Chloralizarin mit Kupferpulver in das Dianthrachinonyl I zu verwandeln, ohne das gewünschte Ziel zu erreichen.

[2] Annalen, *349*, 201 (1906).

[3] Vgl. Brasch, B., *24*, 1610 (1891).

gruppe, ersetzten diese in bekannter Weise durch Jod und erhielten aus dem Jodalizarindimethyläther durch Erhitzen mit Kupferpulver ein Tetramethoxydianthrachinonyl. Dieses zeigt die von Scholl und Mansfeld[1] gelegentlich der Darstellung von *meso*-Benzdianthron (III) aus α-Dianthrachinonyl (II) entdeckte,



für α-Dianthrachinonyle charakteristische Reaktion mit Kupferpulver und konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure ist kirschrot und wird auf Zusatz von etwas Kupferpulver und kurzem, sehr schwachem Erwärmen dunkelgrün,[2] unter Bildung von 3,4,3′,4′-Tetramethoxy-*meso*-benzdianthron (VI). Da demnach der vorliegende Körper das 3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-dianthrachinonyl (V) ist, muß beim Nitrieren des Alizarindimethyläthers — wie zu erwarten war — der 4-Nitroalizarindimethyläther (IV) entstanden sein.

Durch Erhitzen des 3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-dianthrachinonyls (V) mit Aluminiumchlorid hofften wir, das gesuchte »Dializarin« (I) zu erhalten; es zeigte sich jedoch, daß hierbei nur zwei Methoxylgruppen verseift werden. Aus Analogiegründen muß man schließen, daß hier ebenso wie beim Alizarindimethyläther[3] die α-ständigen Methoxyle verseift werden und

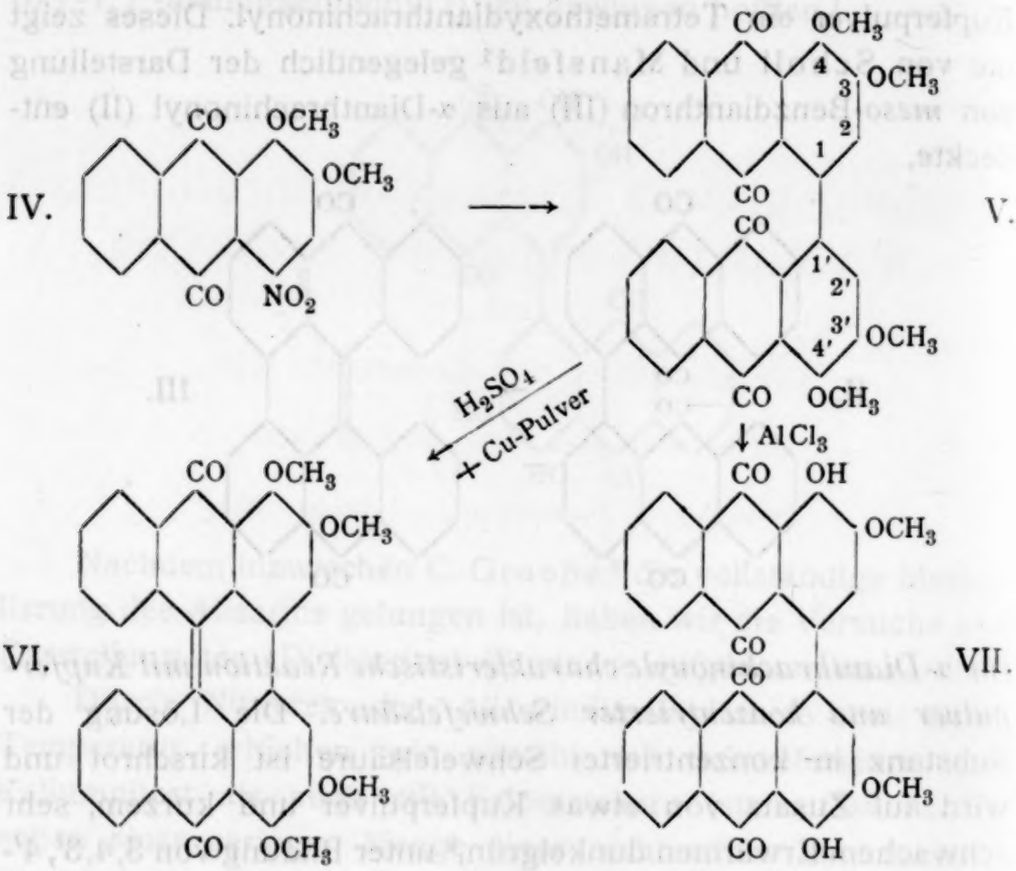
---

[1] B., *43*, 1734 (1910).

[2] Die rote Lösungsfarbe von Alizarin in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Kupferpulver auch in der Wärme *nicht* verändert.

[3] Nach Graebe (Annalen, *349*, 203 [1906]) liefert Alizarindimethyläther mit Alkalien bei 130° und mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure den 2-Methylester des Alizarins.

demnach das *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-1,1'-dianthrachinonyl* (VII) entstanden ist.



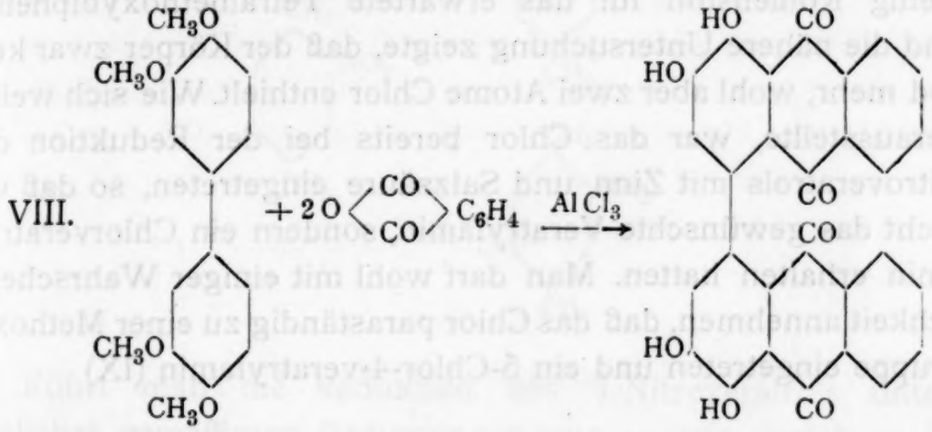
II.

Da der oben beschriebene Weg zur Synthese des 3,4,3',4'-Tetraoxy-1,1'-dianthrachinonyls nicht zum Ziele führte, haben wir noch versucht, zum Aufbau dieses Körpers die von Scholl und Seer[1] zur Darstellung von Oxydianthrachinonylen benutzte Backmethode anzuwenden. Nach dieser entsteht z. B. beim Zusammenbacken von 4,4'-Dioxy-1,1'-biphenyl oder 4,4'-Dimethoxy-1,1'-biphenyl mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid neben verschiedenen anderen Produkten in ziemlich guter Ausbeute 4,4'-Dioxy-1,1'-dianthrachinonyl.

Als Ausgangsprodukt benötigten wir dazu das 3,4,3',4'-Tetraoxy-1,1'-biphenyl (Dibrenzkatechin) oder das 3,4,3',4'-Tetramethoxy-1,1'-biphenyl (Diveratryl). Das erstere wurde

[1] B., *44*, 1098 (1911).

bereits von Barth und Schreder[1] durch Alkalischmelze der *o*-Biphenyldisulfonsäure erhalten und wird von diesen Autoren als ein sehr luftempfindlicher und zersetzlicher Körper geschildert, der nur durch Sublimation im Wasserstoffstrom in kleiner Menge rein erhalten werden konnte. Wir entschlossen uns deshalb, das Diveratryl (VIII) zum Aufbau des gesuchten »Dializarins« zu verwenden,



und stellten Versuche an, diese bis dahin unbekannte Verbindung darzustellen. Dabei stießen wir zunächst auf unvorhergesehene Schwierigkeiten.

4-Jodveratrol, das sich nach der Ullmann'schen Methode mit Kupferpulver in das gesuchte Diveratryl (VIII) verwandeln lassen mußte, ist schon von Tassilly und Leroide[2] durch Methylieren von 4-Jodguajakol erhalten worden; dieser Weg ist aber, wie wir uns durch einige Versuche überzeugten, zur Gewinnung größerer Mengen dieses Körpers nicht geeignet. Das gegebene Ausgangsprodukt zu seiner Darstellung ist das Veratrol, welches beim Nitrieren in fast quantitativer Ausbeute 4-Nitroveratrol liefert,[3] das bereits von Moureu[4] durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in 4-Veratrylamin übergeführt wurde. Dieses versuchten wir über die Diazoniumverbindung in 4-Jodveratrol zu verwandeln.[5] Dabei gelang es

[1] B., *11*, 1336 (1878).

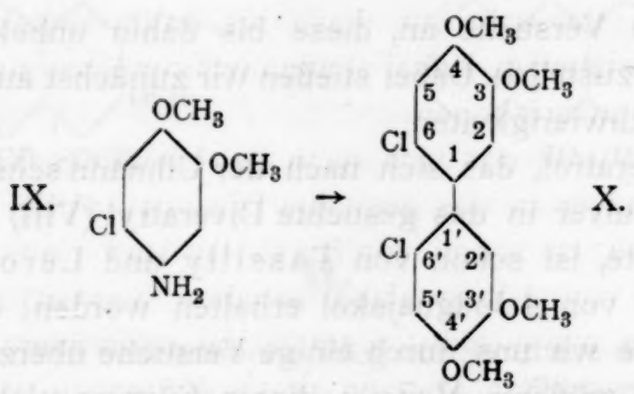
[2] C. r., *144*, 757; C. 1907, II, 46.

[3] Merk, Annalen, *108*, 60 (1858).

[4] C. r., *122*, 477 (1896).

[5] Tassilly und Leroide haben auf diesem Wege schon das 4-Jodveratrol erhalten. Da das Zentralblatt sich aber mit der bloßen Mitteilung dieser

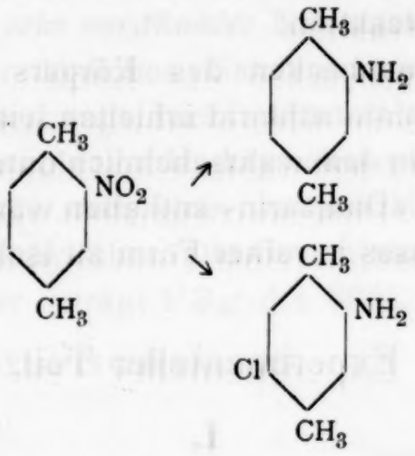
uns zunächst nicht, den Jodkörper in reiner Form zu gewinnen. Da wir jedoch der festen Überzeugung waren, im wesentlichen das richtige Produkt in Händen zu haben, erhitzten wir den unreinen Jodkörper mit Kupferpulver und gewannen auf diese Weise einen in farblosen Nadeln krystallisierenden Körper von konstantem Schmelzpunkt. Zu unserer großen Überraschung ergab die Elementaranalyse dieser Substanz etwa 15% zu wenig Kohlenstoff für das erwartete Tetramethoxybiphenyl, und die nähere Untersuchung zeigte, daß der Körper zwar kein Jod mehr, wohl aber zwei Atome Chlor enthielt. Wie sich weiter herausstellte, war das Chlor bereits bei der Reduktion des Nitroveratrols mit Zinn und Salzsäure eingetreten, so daß wir nicht das gewünschte Veratrylamin, sondern ein Chlorveratrylamin erhalten hatten. Man darf wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das Chlor paraständig zu einer Methoxygruppe eingetreten und ein 5-Chlor-4-veratrylamin (IX)



entstanden ist, das bei der oben beschriebenen weiteren Behandlung in 6,6′-Dichlor-3,4,3′,4′-tetramethoxy-1,1′-biphenyl (X) verwandelt wurde. Wie wir weiter feststellen konnten, erhält man fast ausschließlich die Chlorverbindung IX, wenn man die Reduktion des 4-Nitroveratrols in der Hitze vornimmt. Nachdem wir diese Verbindung isoliert und gereinigt hatten, gelang es auch, das 4-Jod-5-chlorveratrol in reiner Form zu gewinnen.

Tatsache begnügt (C., 1907, II, 976) und uns die Originalarbeit (Bull. des Sciences Pharmacol., *14*, 400) nicht zur Verfügung stand, waren wir gezwungen, eigene Versuche anzustellen.

Der Eintritt von Chlor in den Kern bei der Reduktion aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure ist schon einige Male beobachtet worden;[1] so liefert z. B. nach Jannasch[2] 2-Nitro-*p*-xylol 50% der chlorfreien und 50% einer gechlorten Base:



Führt man die Reduktion des 4-Nitroveratrols unter möglichst gemäßigten Bedingungen aus — wir verfuhren in der Weise, daß wir den Nitrokörper in konzentrierter Salzsäure suspendierten, das Zinn allmählich eintrugen und eine zu starke Erwärmung durch Außenkühlung mit fließendem Wasser verhinderten —, so entsteht nach Versuchen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn J. Daimer ausführte, die von Moureu (l. c.) beschriebene chlorfreie Base, die wir dann über das 4-Jodveratrol in das gesuchte 3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-biphenyl (VIII) verwandeln konnten. Die Gewinnung größerer Mengen des Körpers ist jedoch auf diesem Wege ziemlich mühsam, und wir suchten deshalb nach einer bequemeren Darstellung des 4-Jodveratrols, die uns auch durch direkte Jodierung von Veratrol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd gelang.

Das auf diesem Wege erhaltene Jodveratrol erwies sich als identisch mit dem aus 4-Veratrylamin dargestellten; beide Körper gaben beim Erhitzen mit Kupferpulver das gleiche Diveratryl.

---

[1] Zusammenstellung der Literatur in Weyl's Methoden der organischen Chemie, Bd. II, p. 210.

[2] Annalen, *156*, 81 (1870).

Obwohl dieses nun verhältnismäßig mühelos zu gewinnen war, haben wir doch das oben erwähnte Endziel nicht erreichen können. 3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-biphenyl tritt bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion bei Gegenwart von Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol) mit Phthalsäureanhydrid nicht in Reaktion.

Beim Zusammenbacken des Körpers mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid erhielten wir ein dunkelblaues Reaktionsprodukt, in dem wahrscheinlich unter anderen Körpern auch das gesuchte »Dializarin« enthalten war; es ist uns jedoch nicht gelungen, dieses in reiner Form zu isolieren.

Experimenteller Teil.

I.

4-Nitroalizarindimethyläther (Formel IV).

a) Durch Nitrierung von Alizarindimethyläther mittels Kaliumnitrat und konzentrierter Schwefelsäure.

1·3 *g* Alizarindimethyläther werden in 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und 0·6 *g* pulverisiertes Kaliumnitrat unter Umschütteln allmählich eingetragen, so daß die Temperatur 0° nicht übersteigt. Nach 20stündigem Stehen gießt man die dunkelrote Lösung unter Turbinieren in Wasser ein, wobei sich der gebildete Nitrokörper, der noch durch ein alkalilösliches Nebenprodukt verunreinigt ist, in orangeroten Flocken ausscheidet. Diese werden abfiltriert und zur Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser gründlich ausgewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wird darauf mit wenig kaltem Chloroform behandelt, wobei die Hauptmenge des Nebenproduktes (Schmelzpunkt unscharf 270 bis 290°) ungelöst bleibt. Das Filtrat wird heiß mit Methylalkohol versetzt, bis sich der Nitrokörper in orangegelben Krystallen auszuscheiden beginnt. Diese werden durch weiteres Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt.

Etwas umständlicher, aber weniger verlustreich ist folgender Weg zur Reinigung: Das rohe, mit Wasser gut ausgewaschene Nitrierungsprodukt wird dreimal aus Eisessig

umkrystallisiert. Dadurch erhält man einen Teil des Nitrokörpers rein in Form dunkelgelber, derber, prismatischer Nadeln vom Schmelzpunkt 209 bis 210°. Die Eisessigmutterlaugen werden in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Flocken abfiltriert, getrocknet und in Benzol gelöst. Die benzolische Lösung wird mit *sehr verdünnter* Natronlauge (der Oxykörper bildet ein schwer lösliches Natriumsalz) so lange durchgeschüttelt, bis die Lauge nicht mehr rot gefärbt wird. Durch Abdunsten des Benzols und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eisessig erhält man eine weitere Menge von reinem 4-Nitroalizarindimethyläther. Die Gesamtausbeute an krystallisiertem Nitrokörper beträgt 1·3 *g*, d. i. 86% der Theorie.

0·2217 *g* Substanz: 9·2 *cm*³ N (744 *mm*, 23°).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_6N$
N	4·68	4·49

4-Nitroalizarindimethyläther ist sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heißem Aceton, Eisessig, Nitrobenzol und in Chloroform schon in der Kälte. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist rot. Alkalisches Natriumhydrosulfit löst zunächst wahrscheinlich infolge Reduktion der Nitrogruppe (vgl. unten die Lösungsfarbe des Aminoalizarindimethyläthers) mit violetter Farbe, die beim Erhitzen in Rot umschlägt. Dieser Farbenwechsel dürfte entweder durch eine teilweise Verseifung der Methoxygruppen oder durch den Ersatz der zunächst durch Reduktion entstandenen Aminogruppe durch Hydroxyl hervorgerufen werden.

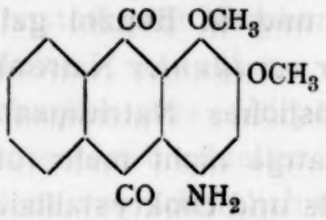
b) Mit konzentrierter Salpetersäure.

Bei vorsichtigem Nitrieren von Alizarindimethyläther mit Salpetersäure (spez. Gew. 1·51) unter 0° erhält man ebenfalls im wesentlichen Mononitroalizarindimethyläther; als Nebenprodukt entsteht auch hierbei ein roter, in Alkalien löslicher Körper.

Der Alizarindimethyläther verhält sich also beim Nitrieren ähnlich wie das Diacetylalizarin und Alizarin selbst, bei denen

als Nebenprodukte Nitrooxyalizarin und Purpurin aufgefunden wurden.[1]

4-Aminoalizarindimethyläther



erhält man durch einstündiges Turbinieren des amorphen Nitrokörpers mit wässerigem Ammoniumsulfid bei Wasserbadtemperatur. Nach dem Erkalten wird der dunkelrote Aminokörper abgesaugt, auf dem Filter mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos durchläuft, dann getrocknet, gepulvert und zur Entfernung von ausgeschiedenem Schwefel in Schwefelkohlenstoff suspendiert. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt und auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff und Äther gewaschen. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus verdünntem Pyridin erhält man dunkelrote lanzettförmige Kryställchen, die zuweilen grünen Oberflächenglanz zeigen. Der Schmelzpunkt der Substanz ist infolge der dunklen Körperfarbe schwer zu beobachten; er liegt nach einmaligem Umkrystallisieren etwa bei 182 bis 185°. Ausbeute 67% der Theorie.

0·1188 *g* Substanz: 0·2948 *g* CO_2, 0·0548 *g* H_2O.
0·2751 *g* Substanz: 11·6 *cm*³ N (25°, 740 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N$
C	67·68	67·82
H	5·16	4·63
N	4·81	4·96

4-Aminoalizarindimethyläther ist sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln; er krystallisiert

[1] Vgl. R. Brasch, B., *24*, 1610 (1891); daselbst Zusammenstellung der Literatur.

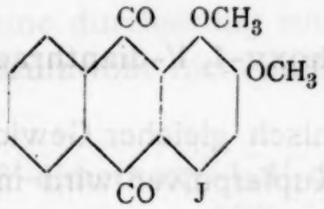
— jedoch nur dann, wenn aus dem Rohprodukt der beigemengte Schwefel möglichst entfernt ist — aus verdünntem Pyridin, Eisessig oder Methylalkohol.

Bei längerem Kochen mit verdünnter Natronlauge nimmt diese allmählich eine violette Färbung an.[1] Wahrscheinlich dürfte dabei an Stelle der Aminogruppe ein Hydroxyl treten, denn gegen eine Verseifung der Methoxylgruppen spricht das Verhalten des 4-Jodalizarindimethyläthers und des 3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1,1′-dianthrachinonyls (vgl. unten), die durch siedende Natronlauge nicht angegriffen werden.

Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht zunächst eine violette Lösung, die später in Rot umschlägt (vgl. oben das Verhalten des Nitrokörpers).

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Aminokörper mit blutroter Farbe.

4-Jodalizarindimethyläther.



Eine Lösung von 4·5 *g* 4-Aminoalizarindimethyläther in Eisessig wird mit 20 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Salzsäure und 100 *cm*³ Wasser (man verwendet so viel Eisessig, daß sich kein Chlorhydrat ausscheidet) versetzt und bei 0° unter Turbinieren eine wässerige Lösung von 1·13 *g* Natriumnitrit eingetropft. Die lichtrote Farbe der Lösung schlägt dabei in Gelb um. Nach beendigter Diazotierung filtriert man die Diazoniumlösung in eine verdünnte wässerige Lösung von 6·3 *g* Kaliumjodid. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge eines bei der Reaktion gebildeten Oxykörpers zurück. Das Diazoniumjodid wird nach mehrstündigem Stehen durch Einleiten von Wasserdampf verkocht, wodurch gleichzeitig freies Jod entfernt wird. Die Aus-

[1] Verwendet man bei der Reduktion des Nitrokörpers anstatt Ammonsulfid Natriumsulfid, so erhält man nur 43% der Theorie an rohem Aminokörper; der Rest ist alkalilöslich geworden.

beute an Rohprodukt betrug 4·8 *g*, d. i. 76·9% der Theorie. Durch Umkrystallisieren desselben aus Eisessig erhält man gelbbraune prismatische Nadeln, deren Schmelzpunkt nach dreimaliger Krystallisation bei 172 bis 174° liegt.

0·1120 *g* Substanz: 0·0672 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_4J$
J.....	32·42	32·21

4-Jodalizarindimethyläther ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit gibt er eine rote küpenartige Lösung. Durch siedende Alkalien wird er im Gegensatz zum Nitro- und Aminokörper nicht angegriffen.

3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-dianthrachinonyl (Formel V).

Ein inniges Gemisch gleicher Gewichtsteile 4-Jodalizarindimethyläther und Kupferpulver wird im Kohlendioxydstrom im Verlauf einer halben Stunde auf 310° erhitzt und die Temperatur des Bades dann noch 10 Minuten auf gleicher Höhe erhalten. Die erkaltete Schmelze wird fein gepulvert, mit 15 Gewichtsteilen Benzol übergossen und 24 Stunden sich selbst überlassen. Darauf filtriert man den Niederschlag ab und wäscht mit kaltem Benzol nach. (Das Benzol hinterläßt beim Abdampfen braune Schmieren.) Der Rückstand wird mit sehr viel Xylol mehrmals ausgekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Dianthrachinonyl im Filtrat krystallinisch aus. Ausbeute 53% der Theorie. Zur vollständigen Reinigung wird die Substanz in Chloroform gelöst, von einigen ungelösten braunen Flocken abfiltriert und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallabscheidung mit heißem Alkohol versetzt. Die abfiltrierten Krystalle werden dann nochmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält so goldglänzende mikroskopische Blättchen von rhomboedrischer Form (Schmelzpunkt

337 bis 338°), die für die Analyse mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 195° getrocknet wurden.

0·1192 *g* Substanz: 0·3128 *g* CO_2, 0·0450 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{22}O_8$
C	71·57	71·88
H	4·22	4·15

3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-dianthrachinonyl ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol usw. so gut wie unlöslich, sehr wenig löslich in Eisessig, schwer löslich in Xylol (etwa 0·5 *g* im Liter), leicht löslich dagegen in Nitrobenzol und Chloroform. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit kirschroter Farbe, die nach Zusatz von Kupferpulver und kurzem, sehr schwachem Erwärmen in Dunkelgrün umschlägt. Von Alkalien und Ammoniak wird es auch bei längerem Kochen nicht angegriffen. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit gibt es eine durchsichtig rote küpenartige Lösung, welche ungebeizte Baumwolle nicht anfärbt.

4, 4′-Dioxy-3, 3′-dimethoxy-1, 1′-dianthrachinonyl
(Formel VII).

1 *g* 3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-dianthrachinonyl wird mit 10 *g* wasserfreiem Aluminiumchlorid innig vermischt und unter Chlorcalciumverschluß 3 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die violettbraune Schmelze mit verdünnter Salzsäure zersetzt, einige Zeit zum Sieden erhitzt, abfiltriert und ausgewaschen. Das so von Aluminium befreite Reaktionsprodukt wird mit stark verdünnter Natronlauge gekocht, die blauviolette Lösung *heiß* abfiltriert (beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz aus) und der in Lösung befindliche Oxykörper im Filtrat mit Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedenen rostbraunen Flocken (0·6 *g*) werden abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält sternförmig angeordnete, orangerote, mikroskopische Prismen, die für die Analyse mit Alkohol und

beute an Rohprodukt betrug 4·8 *g*, d. i. 76·9% der Theorie. Durch Umkrystallisieren desselben aus Eisessig erhält man gelbbraune prismatische Nadeln, deren Schmelzpunkt nach dreimaliger Krystallisation bei 172 bis 174° liegt.

0·1120 *g* Substanz: 0·0672 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_4J$
J.....	32·42	32·21

4-Jodalizarindimethyläther ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit gibt er eine rote küpenartige Lösung. Durch siedende Alkalien wird er im Gegensatz zum Nitro- und Aminokörper nicht angegriffen.

3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-dianthrachinonyl (Formel V).

Ein inniges Gemisch gleicher Gewichtsteile 4-Jodalizarindimethyläther und Kupferpulver wird im Kohlendioxydstrom im Verlauf einer halben Stunde auf 310° erhitzt und die Temperatur des Bades dann noch 10 Minuten auf gleicher Höhe erhalten. Die erkaltete Schmelze wird fein gepulvert, mit 15 Gewichtsteilen Benzol übergossen und 24 Stunden sich selbst überlassen. Darauf filtriert man den Niederschlag ab und wäscht mit kaltem Benzol nach. (Das Benzol hinterläßt beim Abdampfen braune Schmieren.) Der Rückstand wird mit sehr viel Xylol mehrmals ausgekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Dianthrachinonyl im Filtrat krystallinisch aus. Ausbeute 53% der Theorie. Zur vollständigen Reinigung wird die Substanz in Chloroform gelöst, von einigen ungelösten braunen Flocken abfiltriert und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallabscheidung mit heißem Alkohol versetzt. Die abfiltrierten Krystalle werden dann nochmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält so goldglänzende mikroskopische Blättchen von rhomboedrischer Form (Schmelzpunkt

337 bis 338°), die für die Analyse mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 195° getrocknet wurden.

0·1192 *g* Substanz: 0·3128 *g* CO_2, 0·0450 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{22}O_8$
C	71·57	71·88
H	4·22	4·15

3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-dianthrachinonyl ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol usw. so gut wie unlöslich, sehr wenig löslich in Eisessig, schwer löslich in Xylol (etwa 0·5 *g* im Liter), leicht löslich dagegen in Nitrobenzol und Chloroform. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit kirschroter Farbe, die nach Zusatz von Kupferpulver und kurzem, sehr schwachem Erwärmen in Dunkelgrün umschlägt. Von Alkalien und Ammoniak wird es auch bei längerem Kochen nicht angegriffen. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit gibt es eine durchsichtig rote küpenartige Lösung, welche ungebeizte Baumwolle nicht anfärbt.

4, 4′-Dioxy-3, 3′-dimethoxy-1, 1′-dianthrachinonyl
(Formel VII).

1 *g* 3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-dianthrachinonyl wird mit 10 *g* wasserfreiem Aluminiumchlorid innig vermischt und unter Chlorcalciumverschluß 3 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die violettbraune Schmelze mit verdünnter Salzsäure zersetzt, einige Zeit zum Sieden erhitzt, abfiltriert und ausgewaschen. Das so von Aluminium befreite Reaktionsprodukt wird mit stark verdünnter Natronlauge gekocht, die blauviolette Lösung *heiß* abfiltriert (beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz aus) und der in Lösung befindliche Oxykörper im Filtrat mit Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedenen rostbraunen Flocken (0·6 *g*) werden abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält sternförmig angeordnete, orangerote, mikroskopische Prismen, die für die Analyse mit Alkohol und

Äther gewaschen und bei 200° getrocknet wurden. Die Substanz sublimiert oberhalb 320° unter allmählichem Zusammensintern und ist bei 350° noch nicht vollständig geschmolzen.

0·1020 *g* Substanz: 0·2660 *g* CO_2, 0·0354 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{18}O_8$
C	71·12	71·13
H	3·88	3·58

4, 4′-Dioxy-3, 3′-dimethoxy-1, 1′-dianthrachinonyl ist in den meisten organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, sehr schwer löslich in heißem Chloroform und Nitrobenzol, etwas leichter löslich in Chinolin und Pyridin. Alkalien und Ammoniak lösen es mit blauvioletter Farbe (ähnlich der Lösungsfarbe des Alizarins, nur etwas blaustichiger), die auf Zusatz von Natriumhydrosulfit in Rot umschlägt. Weder ungebeizte noch gebeizte Baumwolle wird nach den üblichen Verfahren angefärbt; löst man dagegen den Oxykörper in Pyridin, fügt Wasser hinzu und kocht mit der verdünnten Pyridinlösung Scheurerstreifen, so werden diese in Tönen angefärbt, welche den Alizarinlacken ähnlich, aber weniger intensiv und leuchtend sind.

Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz nur schwer angegriffen; beim Erwärmen entsteht eine intensiv rote Lösung, die beim fast beginnenden Sieden der Schwefelsäure in Blau umschlägt.

II.

5(?)-Chlor-4-veratrylamin (Formel IX).

Man suspendiert 16 *g* 4-Nitroveratrol in 200 cm^3 konzentrierter Salzsäure, fügt 16 *g* granuliertes Zinn hinzu und erwärmt das Ganze in einem mit Steigrohr versehenen Kolben eine halbe Stunde lang auf einem siedenden Wasserbade. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch unter starker Wärmeentwicklung und gibt sich außerdem durch einen Farbenumschlag von Gelb in Lila zu erkennen. Nach dem Erkalten filtriert man das

ausgeschiedene Zinndoppelsalz ab, löst dieses in viel Wasser und entzinnt mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat des Zinnsulfides wird auf dem Wasserbad unter fortwährendem Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas bis auf ein kleines Volumen eingeengt; auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure scheidet sich dann das Chlorhydrat der Base in oberflächlich violett gefärbten Krystallen aus. Durch Umkrystallisieren derselben aus Methylalkohol unter Verwendung von Tierkohle erhält man farblose Nadeln, die keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen, sondern sich oberhalb 150° allmählich zersetzen.

Die wässerige Lösung des Chlorhydrates gibt auf Zusatz von Ferrichlorid eine blaue Färbung, die allmählich in Grün und schließlich in Braun übergeht.

Fügt man zu der verdünnten wässerigen Lösung des Sulfates einige Tropfen Kaliumbichromat, so entsteht zunächst eine grüne Färbung, die später in Gelb umschlägt.[1]

Die freie Base erhält man durch Zersetzen des Chlorhydrates mit Ammoniak, Ausäthern der öligen Suspension und Eindampfen der mit Kaliumcarbonat getrockneten Ätherlösung im Vakuum in Form von farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 72 bis 73°).

0·1278 *g* Substanz: 0·0962 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O_2NCl$
Cl	18·63	18·91

5-Chlor-4-veratrylamin ist sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin und ziemlich löslich in siedendem Wasser. Aus Wasser und Ligroin krystallisiert es in farblosen Nadeln.

5(?)-Chlor-4-jodveratrol.

1·5 *g* 5-Chlor-4-veratrylamin werden in überschüssiger verdünnter Salzsäure suspendiert und unter guter Kühlung mit einer wässerigen Lösung von 0·6 *g* Natriumnitrit diazotiert.

[1] Reaktionen auf Veratrylamin siehe P. Jacobson, B., *29*, 2690 (1896).

Die filtrierte Diazoniumlösung läßt man in eine gekühlte Lösung von 3 *g* Kaliumjodid einlaufen, erwärmt nach einigen Stunden kurze Zeit auf dem Wasserbad und entfernt ausgeschiedenes Jod durch Behandeln mit Natriumbisulfitlauge. Das gebildete 5-Chlor-4-jodveratrol bleibt als braunes Öl zurück, das nach einiger Zeit erstarrt. Die weitere Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol unter Verwendung von Tierkohle. Man erhält so farblose Nädelchen vom Schmelzpunkte 69 bis 70°.

0·1255 *g* Substanz: 0·1596 *g* AgCl + AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_2ClJ$
AgCl + AgJ	127·17	126·74

5-Chlor-4-jodveratrol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei gelindem Erwärmen schnell in Grün übergeht; beim Erhitzen bis zum Sieden der Schwefelsäure findet unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ein weiterer Farbenumschlag nach Rotbraun statt.

6, 6′ (?)-Dichlor-3, 4, 3′, 4′-tetramethoxy-1,1′-biphenyl (Formel X).

Ein Gemisch von 1 Teil 5-Chlor-4-jodveratrol mit 1 Teil Kupferpulver wird in einem mit Steigrohr versehenen Gefäße unter Durchleiten von Kohlendioxyd im Verlauf einer halben Stunde bis 270° und dann noch 10 Minuten auf 280° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze gepulvert und der Sublimation im Kohlendioxydstrom unterworfen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren des Sublimates aus Methylalkohol erhält man farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 160 bis 161°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 0·7 *g* aus 6 *g* unreinem Jodkörper.

0·1082 *g* Substanz: 0·2229 *g* CO_2, 0·0473 *g* H_2O.
0·1110 *g* Substanz: 0·2263 *g* CO_2, 0·0531 *g* H_2O.
0·1134 *g* Substanz: 0·0957 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4Cl_2$
	I	II	III	
C	55·60	56·18	—	55·98
H	5·35	4·89	—	4·70
Cl	—	—	20·87	20·67

6, 6′-Dichlor-3, 4, 3′, 4′-tetramethoxy-1, 1′-biphenyl ist sehr leicht löslich in Ligroin, Benzol, Eisessig, Aceton und Äther, etwas schwerer löslich in Methylalkohol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die krystallisierte Substanz in der Kälte schwer angegriffen; bei gelindem Erwärmen löst sie sich mit schwach grüner Farbe, die bei höherer Temperatur intensiv dunkelgrün wird.

4-Jodveratrol, $C_6H_3.OCH_3(1).OCH_3(2).J(4)$.

20 *g* Veratrol werden in 30 *g* Alkohol gelöst, in die Lösung 20 *g* Jod und 16 *g* Quecksilberoxyd portionsweise eingetragen und das Ganze 4 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierauf filtriert man, destilliert vom Filtrat den Alkohol ab und nimmt das zurückbleibende Öl mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von überschüssigem Jod mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser durchgeschüttelt, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende braunrote Öl im Vakuum fraktioniert. Das 4-Jodveratrol geht bei einem Drucke von 12 *mm* von 150 bis 170° als gelbes Öl über, das durch Abkühlen in einer Kältemischung oder Einführen eines Impfkrystalles bei gewöhnlicher Temperatur vollständig erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol erhält man farblose Nadeln, die den in der Literatur für 4-Jodveratrol angegebenen Schmelzpunkt von 35° zeigen (Tassilly und Leroide 34 bis 35°). Die Ausbeute an reinem 4-Jodveratrol betrug 12 *g*; sie konnte durch Verlängerung der Reaktionsdauer nicht verbessert werden.

3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-biphenyl (Formel VIII).

Gleiche Gewichtsteile 4-Jodveratrol und Kupferpulver werden in Kohlendioxydatmosphäre im Verlaufe einer halben

Stunde bis 260° erhitzt und die Temperatur des Bades dann noch eine Viertelstunde auf der gleichen Höhe erhalten. Der erkalteten und gepulverten Schmelze entzieht man das Reaktionsprodukt entweder durch mehrmalige Extraktion mit Methylalkohol oder durch Sublimation im Kohlendioxydstrom. Es krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in farblosen seidenglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 130 bis 132°.

0·1262 *g* Substanz: 0·3262 *g* CO_2, 0·0780 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4$
C	70·47	70·05
H	6·91	6·62

3, 4, 3′, 4′-Tetramethoxy-1, 1′-biphenyl löst sich schon in der Kälte leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe, die bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei gelindem Erwärmen schnell in Smaragdgrün übergeht.

Über die Perkin'sche Reaktion

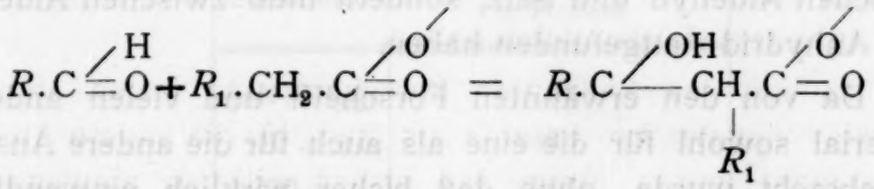
von

Hans Meyer und **Robert Beer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1913.)

Über die erste Phase der Perkin'schen Zimtsäuresynthese besteht wohl kein Zweifel: Aldehyd und α-ständiges Methylen der reagierenden Carbonsäure erfahren Aldolkondensation:



Das Resultat der weiteren Reaktionen ist Wasserabspaltung und Bildung der ungesättigten Säure. Fraglich ist nur, ob die Kondensation zwischen Aldehyd und Säureanhydrid oder zwischen den ersteren und dem zum Gelingen der Reaktion unerläßlichen Acetat stattfinde. Perkin hat bekanntlich der ersteren Ansicht zugeneigt, da er zeigen konnte, daß aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid stets Zimtsäure erhalten wird, einerlei, ob essigsaures, buttersaures oder valeriansaures Natrium zugesetzt worden war.

Fittig und seine Schüler, namentlich Slocum und Stuart, konnten nun aber konstatieren,[1] daß bei der hohen Temperatur,

[1] Berl. Ber., *14*, 1824 (1881); *16*, 1436 (1883).

welche Perkin anwendet, durch Wechselwirkung zwischen dem Essigsäureanhydrid und den verschiedenen Salzen stets essigsaures Natrium gebildet und so die Entstehung der Zimtsäure veranlaßt wird.

Damit schien die Frage entschieden, bis Nef[1] die neue Theorie aufstellte, daß bei der Perkin'schen Reaktion aus primär gebildetem Benzalacetat durch essigsaures Natrium ein Dissoziationsprodukt Phenylacetomethylen gebildet werde, das Essigsäure, beziehungsweise deren Anhydrid anzulagern vermöge.

Dieser Erklärungsversuch der Zimtsäuresynthese wurde von Michael[2] als unhaltbar erwiesen.

Michael verwirft aber auch die Ansicht von Fittig, nach welcher die Reaktion zwischen dem Aldehyd und dem Acetat stattfindet. Da Fittig das Gemisch von Essigsäureanhydrid und dem Natriumsalz einer homologen Säure andauernd erhitzte, so mußte das letztere so gut wie vollständig in das entsprechende Anhydrid verwandelt werden. Da Fittig nur Kondensationsprodukte gewann, welche dem angewandten Natriumsalz entsprechen, so kann nach Michael die Reaktion nicht zwischen Aldehyd und Salz, sondern muß zwischen Aldehyd und Anhydrid stattgefunden haben.

Da von den erwähnten Forschern und vielen anderen Material sowohl für die eine als auch für die andere Ansicht beigebracht wurde, ohne daß bisher wirklich einwandfreie Resultate erzielt worden wären, muß man mit V. Meyer und Jakobsen[3] und Anschütz[4] zugeben, daß es zunächst noch zweifelhaft bleibt, ob die Reaktion zwischen dem Aldehyd und dem Salze der Fettsäure oder deren Anhydrid stattfinde.

Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, diese Frage womöglich der Erledigung zuzuführen, und haben zu diesem

---

[1] Ann., *298*, 277, 309 (1897).

[2] Berl. Ber., *34*, 923 (1901).

[3] Organische Chemie, II. Aufl., I, 1, 931 (1907).

[4] V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen, XI. Aufl., II, 402 (1913).

Zwecke zunächst zwei der drei Komponenten der Reaktion, nämlich Aldehyd und Acetat, variiert.

I. Einfluß der Substitution des Benzaldehyds auf den Verlauf der Reaktion mit Acetat und Essigsäureanhydrid.

A. Versuche mit Natriumacetat.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß die günstigsten Verhältnisse 1 Mol Aldehyd, 0·7 Mol Natriumacetat und 2·1 Mol Anhydrid bieten, werden die entsprechenden Substanzmengen im Ölbad zunächst bis zum Eintreten einer lebhaften Reaktion (zirka 150°) erhitzt und dann noch im ganzen 7 bis 8 Stunden auf 180 bis 200° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Weiteres Erhitzen erhöht, wie wir uns überzeugt haben, die Ausbeute nicht mehr. Im folgenden sind die Resultate dieser Versuchsreihe zusammen mit einer Angabe von Lotte Weil[1] und der eben publizierten von Weitzenböck[2] mitgeteilt.

Tabelle I.

Substituent	Ausbeute an Zimtsäure in Prozent
p-$N(CH_3)_2$	0
H	48
o-NO_2	51
o-Cl	66·2
o-J	85·5

Wie man sieht, hat der Charakter des Substituenten auf die Menge der gebildeten Zimtsäure großen Einfluß; die Ausbeuten variieren zwischen 0 und 85·5%.

B. Versuche mit Kaliumacetat.

Bekanntlich sind Kaliumsalze als Kondensationsmittel den Natriumsalzen weit überlegen, was speziell für die Perkin'sche

[1] Monatshefte für Chemie, *29*, 896 (1908).

[2] Monatshefte für Chemie, *34*, 210 (1913).

Synthese auch schon bekannt ist. Wir haben denn auch bei Benutzung von Kaliumacetat unter sonst gleichen Umständen auch durchgängig bessere Ausbeuten erhalten, und zwar laufen die entsprechenden Zahlen der beiden Versuchsreihen parallel.

Tabelle II.

Substituent	Ausbeute an Zimtsäure in Prozent
p-$N(CH_3)_2$	5
H	64
o-NO_2	70
o-Cl	72·1

II. Einfluß des Kations des Acetats auf den Reaktionsverlauf.

Perkin hat schon beobachtet, daß die Zimtsäuresynthese auch mittels Bleiacetat gelingt, hat aber keine Ausbeuten angegeben.

Die Beobachtung, daß das Kaliumacetat soviel bessere Resultate liefert als das Natriumacetat, hat uns veranlaßt, auch andere Acetate in dieser Richtung zu studieren.

Besonders interessant mußte der Vergleich mit den anderen Alkalisalzen werden, von denen wir die des Lithiums und Rubidiums studiert haben, und zwar, wie bei den anderen in der Tabelle III angeführten Versuchen, hauptsächlich in ihrem Verhalten gegen *o*-Chlorbenzaldehyd.

Tabelle III enthält auch Zahlen für die relative Reaktionsgeschwindigkeit, indem sie zeigt, wieviel Prozent des Aldehyds in 8 Stunden in Reaktion getreten sind. Eine weitere Kolonne enthält die Schmelzpunkte der rohen Chlorzimtsäuren (reinste Chlorzimtsäure schmilzt bei 211°) und gibt dadurch einen ungefähren Maßstab für die Reinheit des erhaltenen Produktes.

Die Ausbeuten sind auf 100% Säure auf Grund der Titration des getrockneten Rohproduktes gerechnet, sind daher Minimumwerte, da die rohe (im übrigen schon recht reine) Säure stets etwas chlorzimtsaures Salz enthält.

Tabelle III.

Kation	Ausbeute an Chlorzimtsäure in Prozent	Prozent Chlorbenzaldehyd verbraucht	Schmelzpunkt
Li	58·4	25·0	193
Na	71·2	93·0	190—194
K	78·6	92·0	195
Rb	82·3	91·0	198
Pb	70·0	76·7	198—204
Hg	36·6	83·4	189—195
Cu	2·6	10·0	199—208
Ca	7·6	6·7	196—203
Ba	2·7	8·4	198—203
Mg	—	10·0	—

Die Tabelle zeigt, daß, wie zu erwarten war, das Lithiumsalz sich dem Natriumsalz, das Rubidiumsalz dem Kaliumsalz ähnlich verhält. Bemerkenswert ist, daß von den drei Salzen, die am raschesten reagieren, das Rubidiumsalz die besten Ausbeuten liefert.

Auffallend sind die geringen Ausbeuten bei den Erdkalimetallen und beim Kupfer, namentlich bei letzterem, da ja das Kupfer ein vielfach bewährter Katalysator ist. Gleiches gilt vom Quecksilber, dessen Acetat allerdings (was in geringerem Maße auch an dem Kupfersalze bemerkbar ist) teilweise durch den Aldehyd reduziert wird.

III. Zimtsäuresynthesen mittels Acetat und Eisessig.

Nach Michael[1] werden alle Aldolkondensationen, also auch die Perkin'sche Reaktion, durch die bedeutende chemische Energie, die in dem ungesättigten Carbonyl vorhanden ist, veranlaßt. Durch Einführung eines zweiten Carboxylrestes an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Methyl der Essigsäure wird die Affinität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff noch weiter gelockert und dadurch die Reaktionsfähigkeit des Kohlenwasserstoffrestes stark vermehrt, da, wie Michael

[1] Berl. Ber., *33*, 3738 (1900); *34*, 924 (1901).

gezeigt hat,[1] dieser Lockerung der Kohlenstoffwasserstoffverbindung ein größerer Einfluß zukommt als der gleichzeitig stattfindenden Verminderung der Affinität des betreffenden Kohlenstoffes und Wasserstoffes zum Kohlenstoff und Sauerstoff der Carbonylgruppe des Aldehyds. Daher kommt es, daß, während Benzaldehyd und Essigsäure bei keiner Temperatur miteinander kondensiert werden können, schon durch gelindes Erwärmen des Aldehyds mit Malonsäure reichliche Mengen von Zimtsäure gebildet werden. Arbeitet man mit Malonat, so erweist sich der Zusatz von Anhydrid hier nicht nur nicht als günstig, vielmehr durch Verharzung und Kohlendioxydabspaltung als schädlich;[2] dagegen ist Zusatz von Eisessig, der als indifferentes Verdünnungsmittel wirkt, von Vorteil und wird daher bei der Synthese von Benzalmalonsäuren allgemein angewendet.

Dagegen dürfte es bis jetzt noch nicht geglückt sein, Zimtsäuren aus Aldehyd und fettsauren Salzen ohne Mithilfe von Essigsäureanhydrid zu erhalten; es erscheint ja, wie weiter oben angeführt, vielen Forschern das Anhydrid als das eigentliche Agens bei der Perkin'schen Reaktion.

Fittig gibt freilich an,[3] daß es unter Umständen möglich sei, »bei den gewöhnlichen Synthesen mit den Salzen einbasischer Säuren das Anhydrid durch Eisessig zu ersetzen«. Diese Angabe ist auch in die Literatur übergegangen.[4] Fittig bezieht sich dabei auf einen Versuch von Stuart, nach dem ein Gemisch von Benzaldehyd, propionsaurem Natrium und Eisessig, auf 180 bis 200° erhitzt, reichliche Mengen von Phenylcrotonsäure neben einer kleineren Quantität von Zimtsäure geben soll.

Liest man nun aber die Originalarbeit von Stuart,[5] so findet man, daß er die Materialien in einer Einschmelzröhre erhitzt hat — also nicht sonderlich viel von den einzelnen Reagenzien gehabt haben kann — und »a few drops of acetic-

---

[1] Berl. Ber., *34*, 3734 (1900).

[2] Stuart, Soc., *43*, 407 (1883).

[3] Berl. Ber., *16*, 1436 (1883).

[4] Siehe Elbs, Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, I, 230 (1889).

[5] Soc., *43*, 406 (1883).

anhydride« hinzugefügt hat. Der Versuch von Stuart kann darnach durchaus nicht als einwandfrei angesehen werden, zumal, wie wiederholt von Nef[1] und ebenso von uns konstatiert wurde, auch bei längerem Erhitzen von Benzaldehyd, Essigsäure und Natriumacetat auf 180 bis 200° nicht die geringste Spur von Zimtsäure gebildet wird.

Wenn sonach der nichtsubstituierte Aldehyd mit Natriumacetat bei Abwesenheit von Anhydrid nicht reagiert, so war es doch nach den Erfahrungen, die wir mit substituierten Aldehyden einerseits und mit verschiedenen Acetaten andrerseits gemacht hatten, möglich, daß entweder ein reaktionsfähigerer Aldehyd auch mit Natriumacetat oder Benzaldehyd selbst mit einem energischer wirkenden Acetat kondensiert werden könnte.

Beide Erwartungen fanden sich bestätigt. Einerseits lieferte Benzaldehyd, mit 2 Molen Kaliumacetat und 3 Molen Eisessig 26 Stunden lang erhitzt, wobei die Temperatur des Ölbades und die Kühlung so geregelt wurden, daß das bei der Reaktion gebildete Wasser mit einem Teile des Eisessigs langsam abdestillierte, 30 bis 40% Zimtsäure (neben ziemlich viel Benzoesäure), andrerseits gab *o*-Chlorbenzaldehyd in gleicher Weise mit Natriumacetat behandelt 24% Chlorzimtsäure, *o*-Nitrobenzaldehyd lieferte mit Kaliumacetat auch gegen 40% Nitrozimtsäure, die indes schwerer zu reinigen war als die in 70% der Ausbeute unter Benutzung von Anhydrid erhaltene.

Wie sehr auch bei dieser Art der Ausführung der Reaktion die verschiedenen Kationen verschieden wirksam sind, ist aus Tabelle IV zu ersehen, welche Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten sowie Reinheit des erhaltenen Rohproduktes erkennen läßt.

Die nachstehende Tabelle lehrt, daß auch beim Ersatz des Anhydrids durch Eisessig das Lithium sich in seinem Verhalten dem Natrium, das Rubidium dem Kalium anschließt. Das Rubidiumsalz liefert dabei die allerbesten Ausbeuten, aber die Reaktionsgeschwindigkeit ist um die Hälfte gegen die des Kalium- und Bleisalzes verringert. Quecksilber-, Calcium- und

[1] Soc., *43*, 406 (1883).

Tabelle IV.

Kondensation von *o*-Chlorbenzaldehyd mit Eisessig.

Acetat von	Chlorzimtsäure in Prozent	Umgesetzter Aldehyd in Prozent	Schmelzpunkt der Säure
Li	31·0	50·0	206—208
Na	24·0	54·6	198
K	72·0	89·4	209
Rb	88·4	50·0	206—208
Pb	71·1	95·0	204—207
Hg	0	93·4	—
Cu	0	50·0	—
Ca	0	5·7	—
Ba	1·6	16·7	198—203
Zn	0	31·4	—

Kupferacetat (sowie das Zinksalz) liefern mit Eisessig überhaupt keine Zimtsäure, während sie mit Anhydrid 36·6, beziehungsweise 7·6 und 2·6% davon ergeben hatten. Während also bei diesen Salzen, ebenso wie bei den Acetaten des Lithiums (58·4 : 31), Natriums (71·2 : 24·0), Kaliums (48·6 : 72·0) und Bariums (2·7 : 1·6) durch den Ersatz des Essigsäureanhydrids durch Eisessig die Ausbeute zum Teil sehr bedeutend abnimmt und in allen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark herabgesetzt wird, finden wir auch zwei Fälle, wo der Ersatz des Anhydrids durch das Säurehydrat Vorteile bringt. Wenn die bessere Ausbeute beim Bleisalz (71·1 : 70·0) nur gering ist und vielleicht in den Bereich der Versuchsfehler fällt, so ist sie dagegen beim Rubidiumacetat (88·4 : 82·3) durchaus nicht unbeträchtlich.

Wir sehen also, daß, wie bei den Dicarbonsäuren, auch bei den Fettsäurekondensationen unter Umständen zur Erzielung der besten Ausbeuten die Anwendung von Anhydrid nicht nur nicht unerläßlich, sondern sogar schädlich sein kann.

Während nun aber das Anhydrid durch seine wasserentziehende Kraft in jedem Falle auf den Reaktionsverlauf bestimmend einwirkt, scheint der Eisessig ausschließlich als Lösungsmittel zu wirken.

Ist diese Annahme richtig, dann muß es gelingen, die Perkin'sche Reaktion auch ohne Eisessig, also unter ausschließlicher Verwendung von Aldehyd und trockenem Acetat durchzuführen.

Das ist denn auch tatsächlich der Fall. Wurden *o*-Chlorbenzaldehyd (1 Mol) und Kaliumacetat (2 Mol) auf 240° (Ölbadtemperatur) erhitzt, so konnten nach 36 Stunden, ohne daß natürlich das Acetat geschmolzen wäre, 40% Chlorzimtsäure isoliert werden. Um die Ausbeute zu erhöhen, haben wir bei einem zweiten Versuch ein Gemisch von gleichen Teilen Kalium- und Natriumacetat, das nach unseren Beobachtungen bei 224° schmilzt, verwendet. Auf 1 Mol Benzaldehyd und zirka $1^1/_4$ Mol Natriumacetat gelangte 1 Mol Kaliumacetat zur Anwendung.

Trotzdem also durch die Herabsetzung des Schmelzpunktes eine wesentlich innigere Durchmischung der Reagenzien ermöglicht war, blieb die Ausbeute wesentlich hinter der des ersten Versuches zurück; es wurden nur 13% Zimtsäure erhalten. Die Vorteile, welche das Arbeiten im homogenen System bietet, wurden also durch die geringere Reaktionsfähigkeit des Natriumacetats überkompensiert.

Fassen wir die Resultate unserer Versuche zusammen, so können wir folgende Thesen formulieren:

1. Auf den Verlauf der Perkin'schen Reaktion haben sowohl die Konstitution des verwendeten Aldehyds als die Art des Kations des Acetats bestimmenden Einfluß.

Die Ausbeuten nehmen zu, wenn man an Stelle von Benzaldehyd dessen *o*-Chlor-, Jod- oder Nitroderivat kondensiert; sie nehmen ab, wenn *p*-Dimethylaminobenzaldehyd zur Reaktion gelangt.

Kondensiert man ein und denselben Aldehyd mit verschiedenen Acetaten (und Essigsäureanhydrid), so steigen die Ausbeuten bei Verwendung der Alkaliacetate vom Li- zum Na-, K- und endlich Rb-Salz. Bleiacetat liefert ebenso gute Resultate wie Natriumacetat, halb so gute Mercuriacetat, fast gar keine Ausbeute Kupfer- und Bariumacetat.

2. Für das Gelingen der Reaktion ist die Anwendung von Essigsäureanhydrid im allgemeinen nicht notwendig, ja es kann sogar vorkommen, daß der Ersatz des Anhydrids durch das Säurehydrat die Ausbeute verbessert (Chlorzimtsäuredarstellung mittels Rb- und Pb-Acetats). Keinesfalls kann also die Anschauung von Michael richtig sein, wonach die Reaktion zwischen Aldehyd und Anhydrid stattfindet.

3. Bei Anwendung von stark wirkenden Kondensationsmitteln (Kaliumacetat) und reaktionsfähigen Aldehyden (*o*-Chlorbenzaldehyd) tritt Zimtsäurebildung auch beim Erhitzen von Aldehyd und trockenem Acetat ohne weitere Zusätze ein.

Die Struktur des Ratanhins

von

Guido Goldschmiedt,

w. M. k. Akad.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1913.)

Vor einigen Monaten habe ich eine Reihe von Versuchen mitgeteilt,[1] welche ich mit einem kleinen Quantum des im Titel genannten Stoffes ausführen konnte; hierdurch ist die Struktur des Ratanhins nicht vollständig aufgeklärt worden und ich habe am Schlusse meiner Abhandlung die Absicht ausgesprochen, da das Material, das ich besaß, erschöpft war, durch synthetische Versuche die noch fraglichen Punkte aufzuklären.

In der Tat habe ich solche Untersuchungen in Gemeinschaft mit Dr. A. Obermayer unternommen und wir haben zunächst die Synthese des γ-*p*-Oxyphenylpropylamins $HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ durchgeführt, welche mit der aus Ratanhin durch Kohlendioxydabspaltung erhaltenen Base verglichen werden sollte, worüber demnächst berichtet werden soll.

Daß ich die Synthese gerade dieser Base zuerst in Angriff genommen habe, beruht darauf, daß ich es wegen der großen Ähnlichkeit des Ratanhins mit dem Tyrosin für wahrscheinlich hielt, daß ersteres wie dieses ein primäres Amin sei.

---

[1] M., *33*, 1379 (1912).

Inzwischen hat mir Herr Prof. Hönigschmid eine kleine Quantität (etwa 2 *g*) von W. Gintl sen. stammendes Ratanhin überlassen, das sich in der Sammlung seines Institutes befand. Es sei ihm auch an dieser Stelle dafür gedankt, daß er es mir hierdurch möglich gemacht hat, dem früher Ermittelten noch einige, für die Erkenntnis der Struktur des Ratanhins wertvolle und ausschlaggebende Ergänzungen hinzuzufügen.

Zunächst wurde untersucht, ob Ratanhin tatsächlich eine primäre Base ist; die nach Herzig-Meyer ausgeführte Bestimmung des Methyls am Stickstoff lieferte ein positives Ergebnis.

0·2872 *g* Substanz lieferten 0·3108 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_3N(CH_3)$
CH_3	6·9	7·7

Hieraus ergibt sich mit Sicherheit, daß Ratanhin die Struktur einer *p*-Oxyphenylmethylaminopropionsäure besitzt und daß nur noch in Frage kommen könnte, ob es Methyltyrosin (β, *p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure) oder β,*p*-Oxyphenyl-β-methylaminopropionsäure ist.

Methyltyrosin ist vor einigen Jahren von Friedmann und Gutmann[1] synthetisch dargestellt worden und in allerjüngster Zeit haben Treat B. Johnson und Ben H. Nicolet[2] dasselbe noch auf einem anderen Wege bereitet. Herr Prof. Johnson hatte die Liebenswürdigkeit, mir einen Separatabdruck seiner Arbeit zu übersenden, so daß ein Vergleich der Eigenschaften des Ratanhins und jener des Methyltyrosins möglich ist. Übrigens habe ich Herrn Prof. Johnson auf seinen Wunsch den letzten kleinen Rest meines Vorrates an Ratanhin übersendet, so daß die unmittelbare Vergleichung der beiden Präparate in Aussicht steht.

Die Schmelzpunkte, richtiger Zersetzungspunkte, können allein zur Identifizierung nicht herangezogen werden, weil sie

---

[1] Biochem. Zeitschr., *27*, 496 (1910).

[2] American. chem. Journ., *47*, Nr. 6 (1912).

je nach Art des Erhitzens innerhalb recht weiter Grenzen schwanken; so geben Friedmann und Gutmann von dem Methyltyrosin an:

Zersetzungspunkt: »scharf bei 318° (unkorr.)«.

Johnson-Nicolet: »anywhere between 265° and 320° according to the rate of heating«.

Goldschmiedt für Ratanhin: »bei raschem Erwärmen ist Sinterung bei 250°, bei 265° Beginn der Verflüssigung zu beobachten, sie ist bei zirka 280° beendet.«

Der Vorschrift von Abderhalden und Guggenheim[1] folgend, welche sich für die Darstellung der aus Gorgonin und aus Spongin durch Hydrolyse gewonnene Jodgorgosäure (3, 5-Dijodtyrosin) aus Tyrosin bewährt hatte, habe ich die Gewinnung eines Dijodratanhins durch Einwirkung von Jod auf alkalische l-Ratanhinlösung versucht. Die analoge Reaktion haben Johnson und Nicolet[2] mit ihrem synthetischen, also *d*-l-Methyltyrosin durchgeführt; da nach Beobachtungen von Wheeler und Jamieson[3] das Tyrosin sich bei dieser Behandlung racemisiert, ist man wohl berechtigt, bei dem Ratanhin dasselbe zu erwarten, so daß die beiden Präparate identisch sein dürften, wenn die Ausgangsmaterialien dieselbe Struktur besitzen.

Die Erscheinungen bei der Jodierung entsprechen genau jenen, welche Johnson und Nicolet bei ihrem Präparate beobachten konnten, sie sind auch jenen, die beim Tyrosin auftreten, durchaus ähnlich. Das Rohprodukt ist ziemlich dunkel gefärbt und wurde durch Behandlung mit Tierkohle in sehr verdünnt ammoniakalischer Lösung entfärbt, durch verdünnte Essigsäure wurden kaum gefärbte, mikroskopische Nädelchen ausgefällt.

Der Zersetzungspunkt des Präparates lag bei 206°, bei einer anderen Bestimmung bei 207°, während Johnson und Nicolet aus dem von ihnen aus Methyltyrosin erhaltenen

---

[1] Berl. Ber., *41*, 1, 1238 (1908).

[2] L. c.

[3] Abderhalden, Biochem. Handlexikon, IV, 706, aus: Americ. Chem. Journ., *33*, 365 (1905).

Dijodderivate, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, Verflüssigung zwischen 200 bis 210° beobachteten.

6·32 *mg* Substanz, bei 109° getrocknet, lieferten bei Anwendung des F. Pregl'schen Mikroverfahrens 6·54 *mg* Jodsilber.[1]

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}J_2NO_3$
J	55·94	56·7

Es liegt hiernach Dijodratanhin vor.

Ist Ratanhin identisch mit Methyltyrosin (β-*p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure), wie nach Obigem angenommen werden muß, dann muß auch die durch Kohlendioxydabspaltung daraus von mir erhaltene Base[2] identisch sein mit β-*p*-Oxyphenyläthylmethylamin, einer Substanz, die bereits von George Stanley Walpole[3] synthetisch bereitet worden ist. Ich habe daher die Base aus Ratanhin, welche ich früher nicht im reinen Zustande darstellen konnte — nur das salzsaure Salz war beschrieben worden — mit dem letzten Reste meines Ratanhins in der bereits beschriebenen Weise nochmals bereitet; das Destillat von Ratanhin wurde nach einiger Zeit krystallinisch; es wurde aus Toluol, dann zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen nahezu farblosen, zu Drusen vereinigten Blättchen verflüssigten sich dann bei 128 bis 129°. Die Substanz ist in Wasser schwer löslich, sie zeigt Millon's Reaktion; die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch.

5·39 *mg* Substanz, bei 109° getrocknet, lieferten, nach F. Pregl verbrannt, 14·19 *mg* Kohlendioxyd und 4·35 *mg* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}NO$
C	71·8	71·5
H	9·0	8·6

[1] Die Ausführung dieser sowie der folgenden Mikroanalyse verdanke ich meinem Assistenten Herrn Dr. Ernst Philippi.

[2] L. c.

[3] Journ. of the chem. Soc. Transactions, *97*, 1, 945 (1910).

Eine kleine Quantität wurde in das Chlorhydrat umgewandelt, dasselbe wurde bei 109° getrocknet, in wenig absolutem Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, aufgenommen, dann mit trockenem Äther gefällt und diese Operation wiederholt. Die so erhaltenen zarten Nädelchen schmolzen bei 146 bis 147°.

Eine kleine Quantität des Chlorhydrates wurde auf einem Uhrgläschen in einigen Tropfen Wasser gelöst, ein Tropfen verdünnte Salzsäure und ein Tropfen Platinchlorwasserstoffsäurelösung zugesetzt; bald schieden sich gelbe Kryställchen aus, die auf einer Tonplatte trocken gesaugt und auf derselben zweimal mit eiskaltem Wasser gewaschen wurden; der Schmelzpunkt lag dann bei 205 bis 206° (korr.).

Herr Prof. F. Emich hatte die Liebenswürdigkeit, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei, das Chloroplatinat nach seinen ausgezeichneten Mikroverfahren zu analysieren.

Die Bestimmungen sind mit zwei verschiedenen Mikrowagen ausgeführt worden, bei welchen der Wert eines Teilstriches 0·011 *mg*, beziehungsweise 0·0057 *mg* betrug.

I. 48·47 Teilstriche Substanz (zirka 0·5 *mg*), bei 103° getrocknet, gaben 13·22 Teilstriche Platin.

II. 57·95 Teilstriche Substanz (zirka 0·6 *mg*) gaben 15·80 Teilstriche Platin.

III. 95·88 Teilstriche Substanz (zirka 0·55 *mg*) gaben 26·18 Teilstriche Platin.

In 100 Teilen:

Gefunden			Berechnet für
I	II	III	$(C_9H_{13}NO)_2.H_2PtCl_6$
27·3	27·3	27·3	27·4

Nachstehend die vergleichende Zusammenstellung meiner Beobachtungen an dem Spaltungsprodukte des Ratanhins mit jenen, welche Walpole an dem *α-p*-Oxyphenyläthylmethylamin gemacht hat:

	Goldschmiedt	Walpole
Zersetzungspunkt der Base	128 bis 129°	scharf 130°
Zersetzungspunkt des Chlorhydrats	146 bis 147°	148·5°
Zersetzungspunkt des Chlorplatinats	205 bis 6° (korr.)	205° (korr.)

Die Übereinstimmung ist eine ausreichende, um behaupten zu können, daß die beiden Basen identisch sind, und damit ist der Beweis erbracht, daß Ratanhin die Struktur der β,*p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure besitzt.

Durch die Publikation von Johnson und Nicolet bin ich auf eine Arbeit von Hiller-Bombien:[1] »Beiträge zur Kenntnis der *Geoffroya*-Rinden« aufmerksam gemacht worden; sie ist pharmakognostischen und chemischen Inhalts. In dem chemischen Teile der Abhandlung, welcher die Literatur des Gegenstandes wohl vollständig berücksichtigt, wird gezeigt, daß das schon 1824 von Hüttenschmid in *Geoffraya*-Rinden aufgefundene, aber nicht analysierte Geoffroyin dieselbe Zusammensetzung hat wie Ratanhin und daß es demselben so ähnlich sei, daß Hiller-Bombien die beiden Substanzen für identisch hält.

Dieselbe Substanz ist auch noch in anderen Papilionaceen aufgefunden worden und erscheint unter dem Namen Surinamin,[2] Geoffroyin, Angelin, Ratanhin und Andirin in der Literatur.

Diese Bezeichnungen sind demnach Synonima für den rationellen Namen β-*p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure, dem die Formel

$$p\text{-HO}.C_6H_4.CH_2.CH(N\overset{CH_3}{H}).COOH$$

entspricht.

---

[1] Arch. d. Pharmazie, *230*, 513. (Die Arbeit enthält die einschlägige Literatur.)

[2] H. Blau (Zeitschr. für physiol. Chemie, *58*, 153 [1908] hat Surinamin aus *Geoffraya*-Rinde dargestellt und gezeigt, daß bei der trockenen Destillation eine Base entsteht, deren Chloroplatinat bei 205° schmilzt, wie er jetzt auch bei den analogen Substanzen aus Ratanhin und aus synthetischem Methyltyrosin gefunden worden ist. Bei der Kalischmelze des Surinamins konstatierte er die Bildung von *p*-Oxybenzoesäure.

Über die Geschwindigkeit der Zersetzung des Ozons in wässeriger Lösung

von

V. Rothmund und **A. Burgstaller.**

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Tafel und 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1913.)

Während über die Geschwindigkeit, mit der sich gasförmiges Ozon zersetzt, eine Reihe von Untersuchungen vorliegt, ist über den analogen Vorgang, wenn er sich in wässeriger Lösung abspielt, so gut wie nichts bekannt, und es scheint die Annahme verbreitet zu sein, daß der Zerfall hier außerordentlich rasch erfolgt.

Daß sich relativ konzentrierte Ozonlösungen herstellen lassen, geht aus der durch neuere Untersuchungen nachgewiesenen ziemlich großen Löslichkeit des Ozons[1] in Wasser hervor; durch diese wurde die frühere, auf Schönbein zurückgehende, aber auch in neuerer Zeit[2] noch verbreitete Ansicht, daß Ozon in Wasser kaum merklich löslich sei, widerlegt. Somit ist auch die Möglichkeit gegeben, die Zersetzungsgeschwindigkeit des gelösten Ozons zu messen.

Darstellung des Ozons.

Um einigermaßen starke Ozonlösungen zu erzielen, war es erforderlich, hochprozentiges Ozon darzustellen. Hierzu

---

[1] Vgl. Mailfert, C. R. *119*, 951 (1894). — V. Rothmund, Festschrift für W. Nernst, Halle 1912, p. 391.

[2] Vgl. z. B. A. Ladenburg, Ber. d. D. ch. Ges., *31*, 2510 (1898). — A. Stähler, Einführung in die anorganische Chemie, p. 152 (Leipzig 1910).

sind in neuerer Zeit eine Reihe von Versuchsanordnungen beschrieben worden. Nach verschiedenen Vorversuchen, auf die nicht näher eingegangen werden soll, wählten wir folgende Anordnung (siehe die Tafel):

Um jede Möglichkeit der Bildung von Stickstoffoxyden, welche, wie bekannt, auf die Ausbeute an Ozon ungünstig wirken und auch bei den späteren Versuchen stören konnten, auszuschließen, wurde der Sauerstoff elektrolytisch aus verdünnter Schwefelsäure mit einer Stromstärke von 7 bis 10 Amp. in einer Glasglocke entwickelt, wobei die Gefahr eines Eintritts von Wasserstoff durch Hochstellung der Kathode tunlichst vermieden wurde. Nach dem Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd wurde das Gas in den Ozonisator geleitet, der von den genannten Vorlagen mittels eines mit sirupöser Metaphosphorsäure geschmierten Glashahns abgesperrt werden konnte. Der Ozonisator selbst, im wesentlichen nach dem Siemens-Berthelot'schen Prinzip konstruiert,[1] bestand aus sechs Doppelröhren von etwa 20 *cm* Länge, welche paarweise U-förmig gebogen und so zusammengeschaltet waren, daß der Gasstrom dieselben hintereinander passierte. Nach C. Harries,[2] der allerdings eine etwas abweichende Versuchsanordnung verwendete, ist bei nicht zu großer Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes die Hintereinanderschaltung zur Erzielung eines stärkeren Ozons vorteilhafter als die Parallelschaltung. Die Innenröhren waren zuerst mit Wasser, bei den Versuchen mit starker Kühlung mit Quecksilber gefüllt und sämtlich untereinander und mit dem einen Pol des Induktoriums durch Platindrähte, die in dünnen Glasröhrchen liefen, verbunden; die Außenröhren waren sorgfältig mit Stanniol umwickelt, ebenfalls unter sich leitend verbunden und an den anderen Pol angeschlossen. Das Induktorium gab bei Anwendung einer primären Stromstärke von 2 bis 3 Amp. etwa 25 *cm* Funkenlänge; zur Unterbrechung diente ein Quecksilberstrahlunterbrecher der A. E. G.

---

[1] Vgl. auch R. Luther und J. K. H. Inglis, Zeitschr. phys. Ch., *43*, 231 (1903).

[2] Ber. d. D. ch. Ges., *39*, 3667 (1906).

Der Prozentgehalt an Ozon war sehr schwankend, auch bei anscheinend gleichen Versuchsbedingungen. Trockenheit des Sauerstoffs ist, wie von vielen Seiten gefunden wurde, günstig, doch, wie es scheint, nur bis zu einer gewissen Grenze,[1] da, wenn der sorgfältig getrocknete Sauerstoff den Apparat längere Zeit passiert hatte, die Ausbeute sukzessive schlechter wurde, während der Wiedereintritt geringer Mengen feuchter Luft den früheren leistungsfähigen Zustand mit einem Male wiederherstellte.

Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes hielten wir zwischen $1^1/_2$ bis 2 *l* in der Stunde, innerhalb welcher Grenzen sich kein merklicher Einfluß auf den Grad der Ozonisierung erkennen ließ.

Bei Zimmertemperatur, wobei die Temperatur des Wassers in den Innenröhren des Ozonisators auf zirka 30° stieg, erhielten wir im Durchschnitt 7% (Gewichtsprozente) Ozon, bei 0°, wenn auch die Innenkühlung mit Eisstückchen erfolgte, bis 15%, bei Anwendung einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zur Außen- und Eis zur Innenkühlung bis 17·5%. Da die Kühlung der Innenröhren durch Eis ziemlich umständlich und unzureichend war, wurde zur Erzielung einer ausgiebigen und bequemen Kühlung der Ozonisator in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton, das sich in einem Dewargefäß befand, versenkt; die Innenröhren waren dabei mit Quecksilber gefüllt, welches sich während der ganzen Dauer der Ozondarstellung im festen Zustand erhielt. In diesem Falle gewannen wir durchschnittlich 25% an Ozon, häufig bis 30%. Es läßt sich also durch derart energische Kühlung des Ozonisators ein bedeutend ozonreicherer Sauerstoff herstellen, als es Harries[2] mit viel größeren Mitteln gelang; freilich wandte letzterer eine ungefähr zehnmal größere Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes an.

Es wurde auch versucht, durch Kondensation mit flüssiger Luft und fraktionierte Destillation den Ozongehalt weitgehend

[1] Vgl. Shenstone, J. chem. soc., *71*, 471 (1897). — Chapmann und Jones, J. chem. soc., *99*, 1811 (1911).

[2] L. c.

zu verstärken, jedoch ohne besonderen Erfolg im Verhältnis zu den erhöhten Komplikationen.

Das erhaltene Ozon wurde nach dem Verfahren von Brodie[1] in zwei, je 2 bis 3 *l* fassenden Glasglockengasometern, deren jeder für sich durch Hähne absperrbar war, über konzentrierter Schwefelsäure, welche Ozon sehr wenig löst, aufgefangen. Von den Gasometern führten zwei mit Hähnen versehene Glasröhren zu einem hochgestellten Schwefelsäurereservoir; dieses wiederum war mit einer Saugpumpe verbunden, so daß der Druck in den Gasometern beliebig reguliert werden konnte.

Wie schon Brodie feststellte, ist Ozon über konzentrierter Schwefelsäure recht beständig; wir fanden eine Abnahme von ungefähr 5% der vorhandenen Ozonmenge in 24 Stunden bei einem Durchschnittsgehalt von 10% Ozon und Zimmertemperatur.

Herstellung der Ozonlösungen.

Der ozonisierte Sauerstoffstrom wurde ausschließlich durch Glasröhren geführt, die aneinander geschmolzen oder durch Schliffe verbunden waren. Als Dichtungsmittel für letztere sowie auch für die Glashähne, wo es erforderlich schien, diente eine sirupdicke Lösung von Metaphosphorsäure, die allerdings unter dem Einfluß des getrockneten Gases nach einiger Zeit erhärtete und dann erneuert werden mußte; ein Gemisch von Schwefelsäure und Metaphosphorsäure eignet sich, da es für sich schon eine feste Ausscheidung gibt, nicht hierzu.

Die Herstellung der Ozonlösungen geschah in einem ungefähr 600 cm^3 fassenden Rundkolben, an dessen Boden ein Glashahn mit 4 bis 5 *mm* weiter Bohrung und einem zu einer Spitze von gleichem Lumen ausgezogenen Endrohrstück angeschmolzen war. Die Zuführung des Gases erfolgte durch einen Dreiweghahn *D*, der es ermöglichte, dasselbe entweder durch ein bis fast an den Boden des Kolbens reichendes, mit mehreren kleinen Ausströmungsöffnungen versehenes Einleitungsrohr *E* in die Flüssigkeit oder direkt auf dem Wege *sdg* in den Gasraum oberhalb zu führen; dadurch wurde erreicht,

[1] Phil. Trans., *162*, 439 (1873).

daß die Lösung beim Abfüllen stets mit ozonhaltigem Sauerstoff in Berührung stand und daher kein Ozon abgeben konnte. An das Einleitungsrohr war im Innern des Absorptionskolbens ein Thermometer mittels zweier Glaszäpfchen befestigt. Das Absorptionsgefäß selbst war in eine mit Eis gefüllten zylindrischen Zinkblechwanne eingebettet und mit Siegellack eingedichtet, derart, daß nur der Bodenhahn, soweit es gerade nötig war, herausragte. Das aus dem Kolben entweichende Gas wurde durch vorgelegte Jodkaliumlösung absorbiert.

Unabhängig von diesem Teil der ganzen Versuchsanordnung konnte vermöge einer *T*-Rohrabzweigung mit Hahn das aus den Gasometern kommende Gas jederzeit ohne Unterbrechung des zur Absorption gelangenden Gasstromes analysiert werden.

Die Versuche wurden sämtlich bei 0° C. ausgeführt. Ihr Gang war folgender. Der in der oben angegebenen Weise möglichst kräftig ozonisierte Sauerstoff wurde aus dem einen Gasometer in das mit der auf 0° C. vorgekühlten Lösung gefüllte Absorptionsgefäß etwa $1^3/_4$ Stunden lang mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 1 *l* in der Stunde kontinuierlich eingeleitet; es war nach dieser Zeit die Sättigung allerdings noch nicht ganz erreicht, die Lösung jedoch so reich an Ozon, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnte. Nach kräftigem Umschütteln, wobei das Absorptionsgefäß bei geschlossenen Hähnen vom Schliff *S* abgezogen und dann rasch wieder an diesen angeschoben werden mußte, und Herstellung der Verbindung des zweiten unter hohen Druck gestellten (in der Figur nicht gezeichneten) Gasometers mit dem Gasraum über der Lösung durch entsprechende Drehung des Dreiweghahns wurde die erhaltene Ozonlösung in fünf bis sieben aus einem bereitstehenden Eisbad entnommene, weithalsige und mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Erlenmeyerkölbchen von 70 oder 50 cm^3 Inhalt derart eingefüllt, daß kein Gasraum blieb. Die Füllung sämtlicher Kölbchen dauerte im Durchschnitt 1 Minute. Um ein Wirbeln der Lösung beim Ausfließen und den dadurch bedingten Gasverlust zu vermeiden, mußte das untere Rohrstück des Ablaßhahns von allem Anfang an mit

Lösung gefüllt werden; da diese Flüssigkeitsmenge natürlich nicht mit Ozon in Berührung kommen konnte, wurden vor dem Abfüllen in die Kölbchen zur Vermeidung von Konzentrationsfehlern ungefähr 20 cm^3 abgelassen, wodurch zugleich eine Abkühlung des Bodenhahnstückes auf 0° erreicht wurde. Es gelangte bei allen Versuchen soviel Lösung zur Verwendung, daß nach dem Füllen der Kölbchen immer noch etwa 150 cm^3 Lösung im Kolben zurückblieben; diese Vorsichtsmaßregel schien notwendig mit Rücksicht darauf, daß die Lösungen, wie schon erwähnt, nicht ganz gesättigt waren und sich daher während des Abfüllens an der Oberflächenschicht mit Ozon anreichern konnten.

Um zu prüfen, ob sich unter diesen Bedingungen auch wirklich in allen Kölbchen Ozonlösung von gleicher Konzentration befand, wurde ein Versuch in der eben beschriebenen Weise ausgeführt. Die Bestimmung des Inhaltes zweier Kölbchen direkt nach dem Füllen ergab 0·001550 und 0·001540 Millimole Ozon im Kubikzentimeter, dreier weiterer Kölbchen nach 24stündigem Stehen im Eisbad übereinstimmend 0·000968 Millimole Ozon im Kubikzentimeter. Hieraus geht hervor, daß die angewendete Methode einwandfrei ist.

Ein merklicher Anstieg der Temperatur während des Abfüllens trat nicht ein; wie ein Versuch zeigte, stieg dieselbe auf +0·2°, um nach 5 Minuten im Eisbad wieder auf 0° zu sinken.

Die gefüllten Kölbchen wurden sogleich wieder in das erwähnte geräumige, mit doppeltem Eismantel versehene und überdies oben mit einer eisgefüllten Porzellanschale und einem Deckel verschlossene Eisbad gestellt, nach passenden Zeiten herausgenommen, ihr Inhalt in Bechergläser mit alkalischem Jodkalium gegossen und titriert; hierbei zeigte es sich, daß die weite Halsöffnung sehr wesentlich war, da bei enger Öffnung das Ausfließen der Lösung zu langsam und unregelmäßig erfolgte. Damit waren aber Ozonverluste verknüpft, wie aus einem vergleichsweise mit enghalsigem Kölbchen ausgeführten Versuche hervorging.

Das zu den Versuchen verwendete Wasser wurde über Kaliumpermanganat durch einen Zinnkühler destilliert und

zeigte eine spezifische Leitfähigkeit von höchstens $1 \cdot 5 . 10^{-6}$ bei 18°.

Bestimmung des Ozongehaltes.

Von den Methoden zur Bestimmung des Ozons gilt mit Recht die jodometrische als die genaueste, vorausgesetzt, daß die richtigen Bedingungen eingehalten werden.

Daß man ganz verschiedene Werte erhält, je nachdem man das Ozon in neutrales Jodkalium einleitet und dann erst ansäuert oder es direkt auf saure Jodkaliumlösung einwirken läßt, hat schon G. Meissner[1] gefunden.

J. L. Soret[2] und v. Babo und Claus[3] haben gezeigt, daß im ersteren Falle richtige, d. h. mit den aus der Expansion oder Kontraktion bei der Zersetzung, beziehungsweise Bildung des Ozons berechneten Werten übereinstimmende Resultate erhalten werden. Sehr gründlich hat dann B. C. Brodie[4] diese Verhältnisse untersucht und ist zu dem gleichen Ergebnis gekommen, indem er nachwies, daß sich aus der Reaktion zwischen Ozon und neutralem Jodkalium ein gleicher Gehalt an aktivem Sauerstoff berechnet wie aus der Volumzunahme nach erfolgter Zerstörung des Ozons durch Erhitzen; Kenntnis der Molekülgröße des letzteren ist hierbei unnötig.

Die Reaktion erfolgt hier ohne Volumenänderung entsprechend der Gleichung

$$O_3 + 2KJ + H_2O = O_2 + J_2 + 2KOH. \qquad (I)$$

Dagegen findet man bei der Einwirkung von Ozon auf Jodwasserstoff Jodmengen, die je nach den Bedingungen stark schwanken, aber ausnahmslos größer sind als die bei Verwendung neutraler Jodkaliumlösungen erhaltenen und nach den Angaben der meisten Autoren das Anderthalbfache der letzteren betragen, ja unter Umständen das Doppelte erreichen können.

---

[1] Untersuchungen über den elektrisierten Sauerstoff. Göttingen 1869.

[2] Lieb. Ann., *130*, 95 (1864) und *138*, 45 (1866).

[3] Lieb. Ann., Supplb. *2*, 297 (1863).

[4] Phil. Trans. of the R. S. of London, *162*, 461 u. f. (1872).

Durch diese Versuche, insbesondere die von Brodie angestellten, ist der sichere Beweis dafür erbracht, daß nur bei Benützung neutralen Jodkaliums obige Gleichung (I) der Berechnung des Ozongehaltes zugrunde gelegt werden darf.

Trotzdem ist dann später noch vielfach[1] saure Jodkaliumlösung zur Verwendung vorgeschlagen worden. A. Ladenburg und R. Quasig[2] haben dann, wie es scheint, ohne Kenntnis davon zu besitzen, daß die Angelegenheit schon längst zugunsten der neutralen Jodkaliumlösung erledigt war, noch einmal den Nachweis hierfür erbracht. Die Ursache jener oben erwähnten merkwürdigen Abweichungen je nach der Wahl neutralen oder sauren Jodkaliums haben die beiden letzgenannten Autoren in der gleichzeitigen Bildung von Hydroperoxyd vermutet und folgende Reaktionsgleichung aufgestellt:

$$4O_3 + 10JH + H_2O = 3O_2 + 5J_2 + H_2O_2 + 5H_2O. \quad \text{(II)}$$

Diese trägt der früher mitgeteilten Tatsache, daß in der Regel das Anderthalbfache der nach Gleichung I abgeschiedenen Jodmenge gefunden wird, Rechnung, allerdings unter der Voraussetzung, daß alles gebildete Hydroperoxyd mit Jodion reagiert. Übrigens ist diese Gleichung II ganz willkürlich, indem andere Reaktionsgleichungen obiger Tatsache ebenfalls Genüge leisten, z. B.

$$4O_3 + 8HJ = 3O_2 + 4J_2 + 2H_2O_2 + 2H_2O$$

oder

$$4O_3 + 6HJ = 3O_2 + 3J_2 + 3H_2O_2.$$

R. Luther und J. K. H. Inglis[3] haben sich der Vermutung von Ladenburg und Quasig angeschlossen. E. P. Treadwell und E. Anneler[4] haben dann experimentell nach-

---

[1] H. Moissan, C. R. *129*, 570 (1899). — O. Brunck, Zeitschr. f. anorg. Ch., *10*, 235 (1895); Ber. d. D. ch. Ges., *33*, 2, 1832 (1900). — In einer späteren Arbeit (Zeitschr. f. angew. Ch., *16*, 894 [1903]) hat sich Brunck ebenfalls davon überzeugt, daß Ozon nur in neutraler oder alkalischer Lösung nach der Gleichung I reagiert.

[2] Ber. d. D. ch. Ges., *34*, 1184 (1901).

[3] Zeitschr. f. phys. Ch., *43*, 223 u. f. (1903).

[4] Zeitschr. f. anorg. Ch., *48*, 86 (1905).

gewiesen, daß bei der Einwirkung des Ozons auf saure Jodkaliumlösung Wasserstoffsuperoxyd entsteht, bei der Einwirkung auf neutrale nicht. Hiervon haben auch wir uns des öfteren überzeugt und zur Prüfung auf eventuell vorhandenes Hydroperoxyd die von Treadwell und Anneler angewendete Titansäurereaktion[1] benutzt.

Für die analytische Bestimmung des Ozons wären neutrale und saure Jodkaliumlösung an und für sich gleich gut verwendbar, wenn im letzteren Falle die Menge des gebildeten Hydroperoxyds einen genau definierten Wert besäße. Dies scheint aber nach Brodie und Treadwell und Anneler nicht der Fall zu sein, ferner macht sich hier die Nachbläuung störend bemerkbar, indem das entstandene Peroxyd unter den gewöhnlich eingehaltenen Versuchsbedingungen so langsam mit Jodion reagiert, daß die austitrierte Lösung sich nach kurzer Zeit wieder blau färbt und man dann nicht weiß, in welchem Punkt man die Titration als beendet ansehen soll. Luther und Inglis äußern sich hierüber: »Es fragt sich zunächst, was vorteilhafter ist, die erste Jodausscheidung als Maß für die Ozonkonzentration zu wählen oder die gesamte (einschließlich der nachträglichen Jodausscheidung). Im ersteren Falle läuft man Gefahr, daß durch Hineinspielen der Nachbläuung in die erste Titration der Verbrauch an Thiosulfat zu groß ausfällt. Im letzteren Falle muß man dagegen einige Zeit mit der Titration warten und während dieser Zeit kann auch der gelöste und aus Ozon entstandene Sauerstoff reagieren.«

Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, daß nur die Reaktion des Ozons auf neutrale Jodkaliumlösung in Frage kommt und brauchbare Ergebnisse liefert.

Da, wie aus Gleichung I ersichtlich ist, die Jodidlösung im Verlauf der Einwirkung des Ozons alkalisch wird, war zu erwarten, daß man gleich gute Resultate erhält, wenn man das Jodkalium von vornherein alkalisch macht. Da jedoch Ozon

[1] Dieselbe ist, wie wir ermittelten, selbst bei Verdünnungen von 1 Mol H_2O_2 in 60.000 *l* noch deutlich erkennbar, was auch mit den Angaben anderer Forscher übereinstimmt (siehe L. Birckenbach, Chem. Analyse VII, Stuttgart 1909; W. Staedel, Zeitschr. f. angew. Ch., *15*, 642 [1902]).

durch Alkali sehr rasch zersetzt wird, war es nötig, zu prüfen, bis zu welchem Grade der Alkalität man gehen darf, ohne Ozonverluste befürchten zu müssen. Bei diesen Versuchen mit 0·1 normalen Lösungen von Natriumcarbonat wurden 100%, mit 0·1 normaler Natronlauge 99% von der mit neutralem Jodkalium erhaltenen Jodmenge gefunden.

Inzwischen hat auch G. Lechner[1] den Nachweis der Brauchbarkeit alkalischer Lösungen erbracht, und zwar für eine Alkalität bis zu 0·2 normaler Natronlauge.

Natürlich ist die Reaktion in neutraler oder alkalischer Jodidlösung zunächst komplizierter, es entstehen Hypojodit, Jodat und, wie K. Garzarolli-Thurnlackh[2] gezeigt hat, auch Perjodat. Dies ist aber für die Bestimmung ganz gleichgültig, da alle diese Produkte nach ausreichendem Ansäuern praktisch momentan unter Ausscheidung der dem aktiven Sauerstoff äquivalenten Jodmenge zersetzt werden. O. Brunck[3] glaubt nachgewiesen zu haben, daß in neutraler Lösung auch noch Kaliumsuperoxyd entsteht, da nach dem Ansäuern »mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure« die Jodausscheidung langsam erfolgte und erst nach 1 bis 2 Stunden beendet war; er führt dies auf Bildung von Hydroperoxyd aus dem Kaliumsuperoxyd beim Ansäuern zurück und sieht als Beweis für die primäre Bildung des letzteren die Beobachtung an, daß nach dem Eindampfen der mit Ozon behandelten neutralen Jodkaliumlösung zur Trockene, wobei Hydroperoxyd sich verflüchtigen mußte, und nachherigem schwachen Ansäuern die gleiche Erscheinung eintrat. Diese Versuche müssen aber offenbar anders gedeutet werden, wie Garzarolli-Thurnlackh gezeigt hat; denn bei der Einwirkung von Ozon auf neutrale oder alkalische Jodkaliumlösungen beobachtete er nach genügendem Ansäuern in der austitrierten Flüssigkeit niemals die für Hydroperoxyd so charakteristische, der normalen, durch den Luft- oder gelösten Sauerstoff hervorgerufenen weit überlegene Nachbläuung; auch ist, wie oben erwähnt, durch die Versuche von

[1] Zeitschr. f. Elektroch., *17*, 412 (1911).

[2] Monatsh. f. Ch., *22*, 961 (1901).

[3] L. c., p. 970.

Treadwell und Anneler und uns dargetan, daß unter den genannten Bedingungen nie Wasserstoffperoxyd entsteht. Offenbar war die von Brunck angewendete Säuremenge zu gering, denn die Reaktion zwischen Jodat- und Jodion verläuft in schwach saurer Lösung ziemlich langsam.[1]

Es kann somit als mit Sicherheit erwiesen angesehen werden, daß Ozon in alkalischer oder neutraler Jodkaliumlösung genau nach Gleichung I reagiert; diese haben wir auch unseren Rechnungen zugrunde gelegt.

Wir verwendeten bei allen im folgenden angeführten Titrationen je 5 cm^3 ungefähr 0·1 normalen Jodkaliums, 15 cm^3 ungefähr 0·5 normaler Lösung von Natriumcarbonat und zum Ansäuern vor dem Titrieren je 20 cm^3 auf das Sechsfache ihres Volumens verdünnter Schwefelsäure.

Eine sorgfältige Prüfung der genannten, von Kahlbaum bezogenen Stoffe ergab deren erforderliche Reinheit; insbesondere wurde darauf gesehen, daß auch nur spurenweise Verunreinigungen durch Eisen fehlten, da dieses die durch den Sauerstoff bedingte Nachbläuung katalytisch beschleunigt.

Die in der Mehrzahl der Versuche schwach sauren Ozonlösungen wurden in das mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzte Jodkalium unter Umschütteln gegossen, so daß die Gefahr einer lokalen sauren Reaktion der Flüssigkeit vermieden wurde; als Kriterium dafür diente das Ausbleiben einer stärkeren, auf Hydroperoxyd hinweisenden Nachbläuung nach dem Austitrieren.

Die normale Nachbläuung beträgt, wie wir oft konstatierten, in mit Sauerstoff gesättigten Jodkaliumlösungen unter den bei unseren Titrationen eingehaltenen Bedingungen etwa 0·1 cm^3 0·01 normales Thiosulfat nach 10 Minuten bei hellem, diffusem Tageslicht.

Die zum Titrieren benutzte Thiosulfatlösung war ungefähr 0·01 normal; ihr Index wurde gegen Kaliumbichromat bestimmt und von Zeit zu Zeit nachgeprüft.

---

[1] O. Burchard, Zeitschr. f. phys. Ch., *2*, 802 (1888).

Was entsteht aus dem gelösten Ozon?

Es ist durch die Untersuchung von F. Schöne[1] und anderen nachgewiesen und auch von vornherein wahrscheinlich, daß bei der freiwilligen Zersetzung von gelöstem Ozon ebenso wie im Gaszustand einfach Sauerstoff entsteht, doch mußte dies erst sichergestellt werden, um so mehr, als sich in der Literatur Angaben finden, welche mit dieser einfachen Annahme nicht vereinbar sind.

Man könnte an die Bildung von Hydroperoxyd denken. Engler und Nasse,[2] Carius[3] und Schöne[1] haben gezeigt, daß dies nicht entsteht. Bei unseren Versuchen, die mit ziemlich starken Ozonlösungen ausgeführt wurden, haben wir mittels der sehr empfindlichen Titansäurereaktion niemals die direkte Bildung von Hydroperoxyd nachweisen können; daß dagegen dieser Stoff bei der Reaktion zwischen Ozon und saurer Jodkaliumlösung auftritt, ist oben erwähnt worden.

Bei den verdünnten Schwefelsäurelösungen, die wir verwendeten, konnte man auch noch an die Möglichkeit einer Bildung von Überschwefelsäure ($H_2S_2O_8$) oder Sulfomonopersäure (H_2SO_5, Caro'sche Säure) denken; da diese beiden Säuren mit Titansäure keine Färbung geben, mußte auf ihre eventuelle Entstehung in anderer Weise geprüft werden. Dies geschah durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Da die genannten Säuren schwächer sind als Schwefelsäure, so mußte sich ihre Bildung durch Abnahme der Leitfähigkeit bemerkbar machen. Dies war nicht der Fall, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

Eine 0·0001 normale Schwefelsäure zeigte anfänglich eine spezifische Leitfähigkeit von $41 . 10^{-6}$, nach zweistündigem Einleiten von Ozon $40 . 10^{-6}$, nach 24stündigem Stehen ebenfalls noch $40 . 10^{-6}$, alles bei 25° gemessen, eine Übereinstimmung, die in Anbetracht der großen Verdünnung der Schwefelsäure als vollauf genügend angesehen werden kann.

---

[1] Ber. d. D. ch. Ges., *6*, 1225 (1873).

[2] Lieb. Ann., *154*, 215 (1870).

[3] Lieb. Ann., *174*, 1 (1874).

Ein indirekter Beweis dafür liegt ferner darin, daß nach unseren im folgenden angegebenen Versuchen die Zersetzung in salpetersaurer Lösung völlig analog der in Schwefelsäure gemessenen verläuft.

A. Brand[1] gibt an, daß in einer mit Ozon behandelten Schwefelsäure, nachdem das Ozon durch Auskochen entfernt war, mit Jodkalium und Stärke noch eine Spur einer oxydierenden Substanz nachgewiesen werden konnte, die er für Hydroperoxyd oder Überschwefelsäure anspricht.

Ähnliche Beobachtungen teilt L. Gräfenberg[2] mit: »Ozon wurde in eine äquivalent normale Schwefelsäure eingeleitet und in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt. Weder durch mehrstündiges Durchleiten von Sauerstoff noch durch Aufkochen ließ sich die oxydierende Wirkung dieser Schwefelsäure beseitigen. Nach 2 Monaten noch wurde von ihr Jodzinkstärke stark gebläut, ohne daß Ozongeruch wahrnehmbar war.«

Wir haben bei der Wiederholung dieser Versuche nach der vollständigen Vertreibung des Ozons durch Kochen oder in der Kälte zuerst ebenfalls eine, wenn auch schwache Blaufärbung mit Jodkalium und Stärke erhalten; als wir aber dann den Versuch mit vollkommen reinen, namentlich völlig eisenfreien Reagenzien wiederholten, blieb diese Reaktion gänzlich aus.

Man kann daher als sicher annehmen, daß bei der Einwirkung des gelösten Ozons auf verdünnte Schwefelsäure kein anderes Endprodukt entsteht als Sauerstoff.

Versuchsergebnisse.

Versuche in saurer Lösung.

In starker Schwefelsäure hält sich das Ozon recht lange, wie folgender, bei Zimmertemperatur ausgeführter Versuch zeigt:

---

[1] Ann. d. Phys., *9*, 471 (1902).

[2] Zeitschr. f. anorg. Ch., *36*, 376 (1903).

Tabelle 1.

$^1/_1$ normale Schwefelsäure.

Zeit in Stunden	Mole Ozon im Liter $\times 10^6$
0	600
22	352
89	324
160	296
285	204

Es zeigte sich also, daß nach etwa 12 Tagen erst der dritte Teil des vorhandenen Ozons verschwunden war. Da es sich hier nur um einen annähernden Versuch handelte und die Temperatur nicht genau konstant gehalten wurde, haben wir die diesbezüglichen Daten nicht weiter rechnerisch verwertet. Ähnliche Versuche ergaben, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit zunehmender Acidität der Lösungen stark abnimmt.

Daraus folgt, daß, wenn man eine allzu lange Dauer der Versuche, worunter deren Genauigkeit sehr leiden würde, vermeiden will, nur ganz schwach saure Lösungen verwendbar sind.

In der folgenden Tabelle 2 und den Kurven I bis IV (Fig. 1) sind die Resultate der Versuche in ganz schwach saurer Lösung wiedergegeben. In der ersten Spalte steht die Zeit in Minuten, in der zweiten die Konzentration c der Lösung an Ozon (Mol im Liter $\times 10^6$), in der dritten und vierten die für die erste und zweite Ordnung berechneten spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Temperatur war bei diesen und allen folgenden Versuchen 0°.

Aus diesen Versuchen ersieht man, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons mit abnehmender Acidität der Lösungen stark zunimmt, jedoch nicht proportional derselben, sondern wesentlich langsamer. Schwefelsäure und Salpetersäure (Versuch II *a* und II *b*) verhalten sich wesentlich gleich, woraus geschlossen wurde, daß es nur auf die Konzentration des Wasserstoffions ankommt und daß Überschwefelsäure

Tabelle 2.

	t	c	$K_I . 10^4$	K_{II}
Versuch I *a*. 0·01 normale Schwefelsäure	0	1600	—	—
	342	1478	2·46	0·151
	1292	1293	1·67	0·115
	1758	1200	1·63	0·118
	2763	1061	1·38	0·115
Versuch I *b*. 0·01 normale Schwefelsäure	0	912	—	—
	1282	863	0·437	0·0486
	2769	822	0·368	0·0434
	4262	777	0·368	0·0447
	5715	748	0·345	0·0421
Versuch II *a*. 0·0005 normale Schwefelsäure	0	781	—	—
	261	695	4·46	0·607
	1371	483	3·50	0·576
	2701	319	3·31	0·686
	4187	250	2·71	0·645
Versuch II *b*. 0·0005 normale Salpetersäure	0	980	—	—
	317	861	4·07	0·437
	1427	615	3·27	0·424
	2787	398	3·22	0·535
	4167	275	3·04	0·628
	5612	189	2·92	0·761
Versuch III. 0·0001 normale Schwefelsäure	0	686	—	—
	30	678	3·91	0·573
	184	633	4·35	0·663
	329	606	3·77	0·585
	1300	421	3·75	0·707
	1760	349	3·84	0·800
	2760	258	3·54	0·876

oder Sulfomonopersäure als End- oder Zwischenprodukt nicht in Frage kommt. Die in den beiden letzten Spalten berechneten Werte der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit für eine monomolekulare und eine bimolekulare Reaktion zeigen im allgemeinen keine Konstanz, doch sieht man, daß bei den Versuchen I *a* und I *b* die Gleichung für die bimolekulare Reaktion mit ziemlich guter Annäherung erfüllt ist, wenn auch ein Gang in der Richtung, daß die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit abnimmt, zweifellos vorhanden ist. Auf die Frage nach der Ordnung der Reaktion wird unten im Zusammenhang mit den übrigen Versuchen noch näher eingegangen werden.

Die Versuche I *a* und I *b* sind mit gleichen Säurekonzentrationen und somit, abgesehen von der anfänglichen Konzentration des Ozons, unter genau gleichen Bedingungen ausgeführt. Trotzdem sind die Werte für die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der zweiten Ordnung ganz verschieden, nämlich bei dem ersten mehr als zweimal so groß wie bei dem zweiten. Am schnellsten erkennt man diese auffällige Anomalie aus den Kurven in Fig. 1, wo die den Versuch I *b* darstellende Kurve so an die Kurve I *a* angeschlossen ist, daß der erste Punkt der ersteren in die zweite Kurve fällt. Trotzdem sind die Richtungen der beiden Kurven ganz verschieden. Ebenso haben wir bei einigen anderen Versuchen mit gleicher Säurekonzentration, die wegen zu geringer Ozonkonzentration oder aus anderen Gründen nicht bis zum Ende durchgeführt wurden und deshalb in den obigen Tabellen nicht angeführt sind, ähnliche Unregelmäßigkeiten gefunden.

Es geht daraus hervor, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons durch die Konzentration der Säure nicht eindeutig bestimmt ist, sondern von einem dritten Faktor abhängt. Es muß aber noch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß dieser unbekannte Einfluß innerhalb einer Versuchsreihe stets konstant bleibt, wie aus dem vollkommen regelmäßigen Verlauf der Kurven hervorgeht.

Es liegt am nächsten, an einen katalytischen Einfluß zu denken, und deshalb wurden verschiedene Stoffe, bei denen man einen solchen Einfluß erwarten konnte, der Reaktionsflüssigkeit zugesetzt. In der folgenden Tabelle 3 ist eine unter

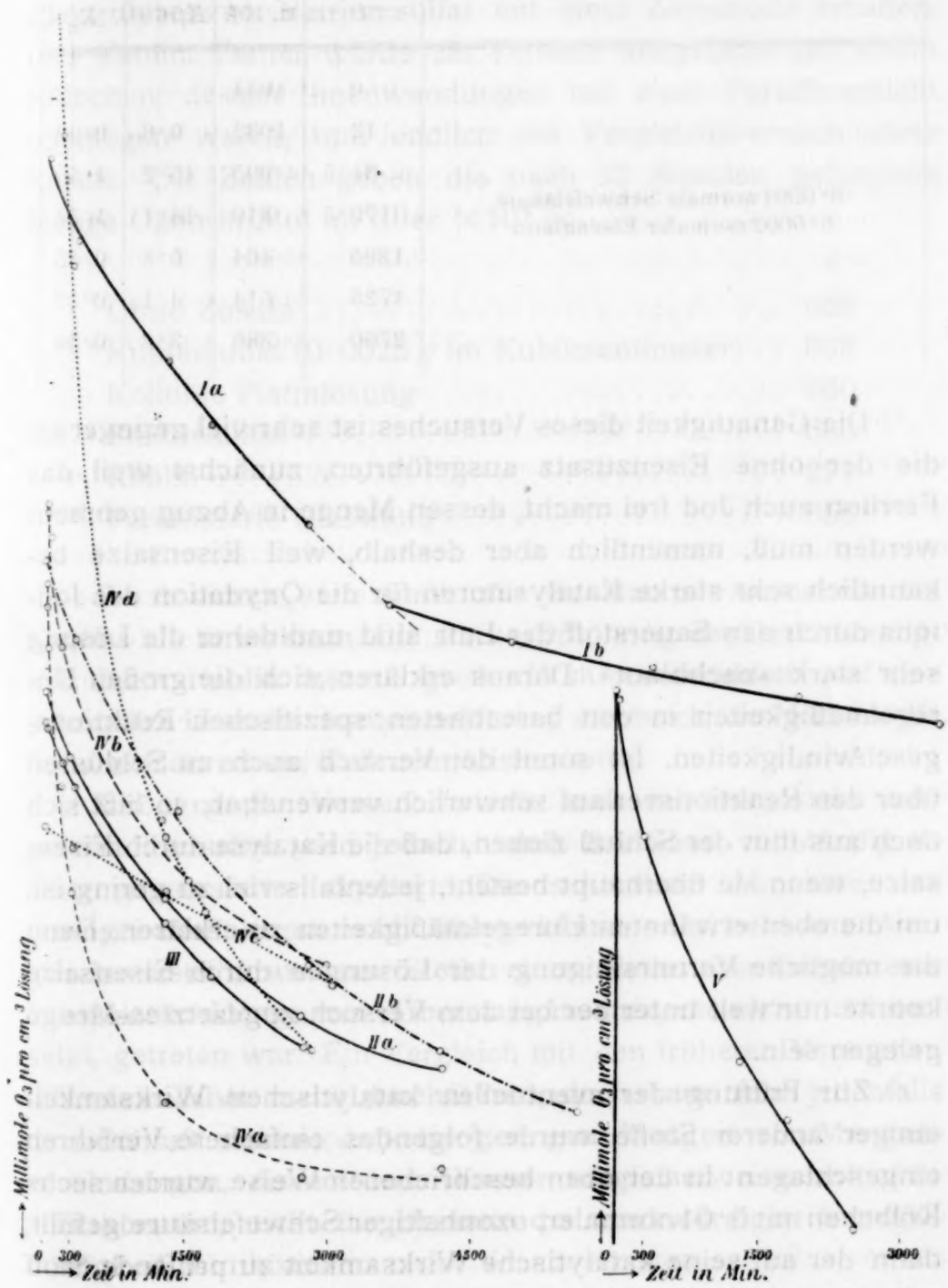


Fig. 1.

Zusatz von Eisenalaun, sonst in analoger Weise wie früher ausgeführte Versuchsreihe angeführt.

Tabelle 3.

	t	$c.10^6$	$K_I.10^4$	K_{II}
0·0001 normale Schwefelsäure 0·0002 normaler Eisenalaun	0	1044	—	—
	12	1032	9·6	0·93
	31·5	995	15·2	1·50
	179·5	810	14·1	1·54
	1395	464	5·8	0·85
	1725	514	4·1	0·57
	2760	386	3·6	0·59

Die Genauigkeit dieses Versuches ist sehr viel geringer als die der ohne Eisenzusatz ausgeführten, zunächst weil das Ferriion auch Jod frei macht, dessen Menge in Abzug gebracht werden muß, namentlich aber deshalb, weil Eisensalze bekanntlich sehr starke Katalysatoren für die Oxydation des Jodions durch den Sauerstoff der Luft sind und daher die Lösung sehr stark »nachbläut«. Daraus erklären sich die großen Unregelmäßigkeiten in den berechneten spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten. Ist somit der Versuch auch zu Schlüssen über den Reaktionsverlauf schwerlich verwendbar, so läßt sich doch aus ihm der Schluß ziehen, daß die Katalyse durch Eisensalze, wenn sie überhaupt besteht, jedenfalls viel zu gering ist, um die oben erwähnten Unregelmäßigkeiten zu erklären. Denn die mögliche Verunreinigung der Lösungen durch Eisensalze konnte nur weit unter der bei dem Versuch zugesetzten Menge gelegen sein.

Zur Prüfung der eventuellen katalytischen Wirksamkeit einiger anderer Stoffe wurde folgendes einfachere Verfahren eingeschlagen: In der oben beschriebenen Weise wurden sechs Kölbchen mit 0·01 normaler, ozonhaltiger Schwefelsäure gefüllt, dann der auf seine katalytische Wirksamkeit zu prüfende Stoff zugesetzt und der Inhalt der Kölbchen nach 22stündigem Stehen in Eis titriert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unter diesen Umständen so klein, daß in der Zeit, welche diese sechs Bestimmungen erforderten, keine merkliche Zersetzung stattfindet. Es sind also die erhaltenen Werte unmittelbar vergleich-

bar. Zugesetzt wurden kolloide Platinlösung, nach der Methode von Bredig hergestellt, Kupfersulfat, Stannosulfat, durch Elektrolyse von Natriumsulfat mit einer Zinnanode erhalten, und Kaolin. Ferner wurde ein Versuch ausgeführt mit einem Kölbchen, dessen Innenwandungen mit einer Paraffinschicht überzogen waren, und endlich ein Vergleichsversuch ohne Zusatz. Die Zahlen geben die nach 22 Stunden gefundene Menge Ozon in Mol im Liter $\times 10^6$ an.

	c
Ohne Zusatz	668
Kupfersulfat (0·0025 *g* im Kubikzentimeter)	668
Kolloide Platinlösung	660
Stannosulfat	668
Kaolin	271
Paraffinierte Glaswand	656

Es erwiesen sich somit alle Zusätze mit Ausnahme des Kaolins als unwirksam. Die starke Erhöhung der Geschwindigkeit beim Kaolin ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine sekundäre Ursache zurückzuführen, da durch das Kaolin die Schwefelsäure zum Teil neutralisiert wird.

Ein analoger Versuch wurde auch mit Braunstein ausgeführt. Derselbe wird jedoch durch das Ozon vollständig zu Übermangansäure oxydiert. Die scheinbare Abnahme des Ozongehaltes ergab sich dann kleiner als bei dem Vergleichsversuch, weil an Stelle eines Teiles des Ozons eine äquivalente Menge von Übermangansäure, die sich nicht zersetzt, getreten war. Ein Vergleich mit den früheren Versuchen läßt sich daher nicht durchführen, doch kann man jedenfalls den Schluß ziehen, daß die geringen Mengen von Manganverbindungen, die in dem Wasser möglicherweise enthalten sein könnten, nicht die Ursache der merkwürdigen Unregelmäßigkeit sein können.

Es wäre auch möglich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons von dem Gehalt der Lösung an Sauerstoff abhängt. Wenn auch im allgemeinen bei einer praktisch vollständig verlaufenden Reaktion die Konzentration des entstehenden Stoffes ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit ist, so

ist es doch nicht ausgeschlossen, daß, wenn kompliziertere Zwischenreaktionen stattfinden, eine derartige Einwirkung eintritt. Nach St. Jahn[1] verläuft die Zersetzungsgeschwindigkeit des gasförmigen Ozons umgekehrt proportional dem Drucke des anwesenden Sauerstoffes. D. L. Chapman und H. E. Jones[2] haben jedoch diese Angabe nicht bestätigt gefunden, sondern geben an, daß der Druck des Sauerstoffes ohne Einfluß ist. Es war zunächst wahrscheinlich, daß bei allen unseren Versuchen die Lösungen an Sauerstoff gesättigt waren; trotzdem haben wir uns durch zwei besondere Versuche davon überzeugt, ob eine vorausgehende Sättigung mit Sauerstoff für die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons von Belang sei. Es wurde durch die Lösung vor dem Einleiten des Ozons ein schneller Strom von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff 2 bis 3 Stunden lang hindurchgeschickt, sodann genau wie bei den anderen Versuchen verfahren.

Tabelle 4.

	t	c	$K_I . 10^4$	K_{II}
Versuch IV *c*. 0·0001 normale Schwefelsäure	0	696		
	330	662	1·52	2·12
	1290	585	1·32	2·09
	3030	432	1·57	2·87
Versuch IV *d*. 0·0001 normale Schwefelsäure	0	1933		
	172	1633	9·80	0·55
	292	1440	10·07	0·606
	1267	625	8·90	0·85
	1292	595	9·11	0·90
	1712	485	8·07	0·90
	2832	279	6·83	1·08

Die vorstehenden Zahlen und die Kurven (Fig. 1, IV *c* und IV *d*) zeigen, daß auch hier die Zersetzungsgeschwingkeit das

[1] Zeitschr. f. anorg. Ch., *48*, 260 (1905).

[2] Journ. chem. soc., *97*, 2463 (1910).

eine Mal viel kleiner und das andere Mal viel größer als beim vergleichbaren Versuch (Tabelle 2, Versuch III) ist und daß daher Verschiedenheiten im Sauerstoffgehalt der Lösungen nicht die Ursache der gefundenen Unregelmäßigkeiten sein können.

Es ist uns nicht gelungen, letztere aufzuklären. Man kann an die Möglichkeit denken, daß noch ein anderer, stark katalysierend wirkender Stoff anwesend ist, oder auch, daß das Ozon, wie Harries[1] aus seinen Versuchen schließt, keine einheitliche Zusammensetzung hat und seine Komponenten bei den einzelnen Versuchen in wechselnden Mengen vorhanden waren.

Schließlich sei noch ein in 0·0005normaler Oxalsäure ausgeführter Versuch mitgeteilt:

Tabelle 5 (siehe hierzu Fig. 1, Kurve V).

t	$c \times 10^6$
0	768
28	756
300	564
1315	252
1800	172
2515	16

Der Gehalt an Ozon nimmt hier viel rascher ab als in gleich starker Schwefelsäure. Die naheliegende Vermutung, daß dies durch die Oxydation der Oxalsäure verursacht ist, wurde dadurch bestätigt, daß die elektrische Leitfähigkeit der Lösung nach dem Versuch stark zurückgegangen war. Demnach ist die Angabe von Jeremin,[2] daß Ozon in einer Lösung von Oxalsäure beliebig lange haltbar sei, nicht richtig.

Versuche in alkalischer Lösung.

Von Versuchen in reinem Wasser haben wir abgesehen, da es bekanntlich kaum möglich ist, wirklich neutrales Wasser

1 Zeitschr. f. Elektroch., *17*, 629 (1911).

2 Ber. d. D. ch. Ges., *11*, 988 (1878).

längere Zeit zu erhalten. Die Versuche in alkalischer Lösung wurden unter Anwendung sehr schwachen Alkalis ausgeführt, da durch stärkeres eine praktisch momentane Zersetzung des Ozons bewirkt wird. Diese geht aber auch in der Lösung eines Alkalicarbonats so rasch vor sich, daß man durch Einleiten des Ozons in eine solche keine zu Messungen geeigneten Konzentrationen erreichen kann. Wir haben daher das Ozon zunächst in 0·0001 normale Schwefelsäure eingeleitet und sodann in das Sättigungsgefäß rasch so viel einer auf 0° vorgekühlten Natriumcarbonatlösung einfließen lassen, daß die gewünschte Endkonzentration an Alkali entstand, wobei wir voraussetzten, daß das Natriumcarbonat mit Schwefelsäure sich glatt in Natriumbicarbonat und Natriumsulfat umsetzt; das erstere nahmen wir als neutral an, das letztere durfte als einflußlos angesehen werden. Im übrigen verfuhren wir so wie bei den früheren Versuchen. Tabelle 6 und Fig. 2 enthalten die Versuchsergebnisse:

Tabelle 6.

	t (Min.)	c	$K_I . 10^4$	K_{II}
Versuch VI. 0·00002 normales Natriumcarbonat	0	250		
	2·75	246	58·6	23·6
	12·50	234	52·9	21·9
	184·25	185	16·3	7·63
	294·25	160	15·1	7·65
	1307	57	11·2	10·36
	1742	49	9·3	9·42
Versuch VII. 0·0001 normales Natriumcarbonat	0	213		
	2·50	197	312	15·2
	11·60	176	164	8·51
	20·40	164	128	6·88
	48	139	88·8	5·21
	170·40	103	42·6	2·94
	260·40	82	36·6	2·88
Versuch VIII. 0·0005 normales Natriumcarbonat	0	234		
	4	139	1301	730
	8	94	1139	795
	12	74	958	769
	21	41	828	957
	29	25	829	1494

Tabelle 6 (Fortsetzung).

	t (Min.)	c	$K_I . 10^4$	K_{II}
Versuch IX *a*. 0·001 normales Natriumcarbonat	0	455		
	4·08	260	1369	404
	7·78	183	1166	419
	14·50	107	996	493
	23·20	61	865	612
	32·12	34	805	846
	44·44	19	714	1135
Versuch IX *b*. 0·001 normales Natriumcarbonat	0	196		
	6·50	119	766	508
	14	73	704	614
	23	39	702	893
	30	27	660	1063
	44	15	584	1384
	50	12	559	1564
Versuch IX *c*. 0·001 normales Natriumcarbonat	0	541		
	3·50	336	1359	322
	6·88	246	1144	322
	10·13	185	1057	351
	14·57	135	951	381
	20·95	94	935	420
	29·60	62	730	482
Versuch X. 0·005 normales Natriumcarbonat	0	295		
	0·83	180	5920	2599
	1·35	135	5782	2976
	2·08	94	5479	3480
	5·88	37	3519	4020
	8·53	21	3091	5184
	12·93	12	2470	6180

Wenn man bedenkt, daß hier die Genauigkeit naturgemäß stark vermindert ist, da es sich um viel geringere Ozonkonzentrationen handelt als bei den Versuchen in saurer Lösung, so ergibt sich diesen gegenüber eine bedeutend bessere Übereinstimmung der unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche (vgl. Fig. 2, Kurve IX *a, b* und *c*), es ist also die dort gefundene Unregelmäßigkeit, wenn nicht ganz geschwunden, so doch in viel schwächerem Maße vorhanden. Gleichzeitig sieht man, daß die Konstanten der bimolekularen Reaktion, namentlich in den konzentrierteren Lösungen zu-, die der monomolekularen abnehmen.

Ordnung der Reaktion.

Theoretisch sollte man, wenn man den einfachen Vorgang

$$2O_3 = 3O_2$$

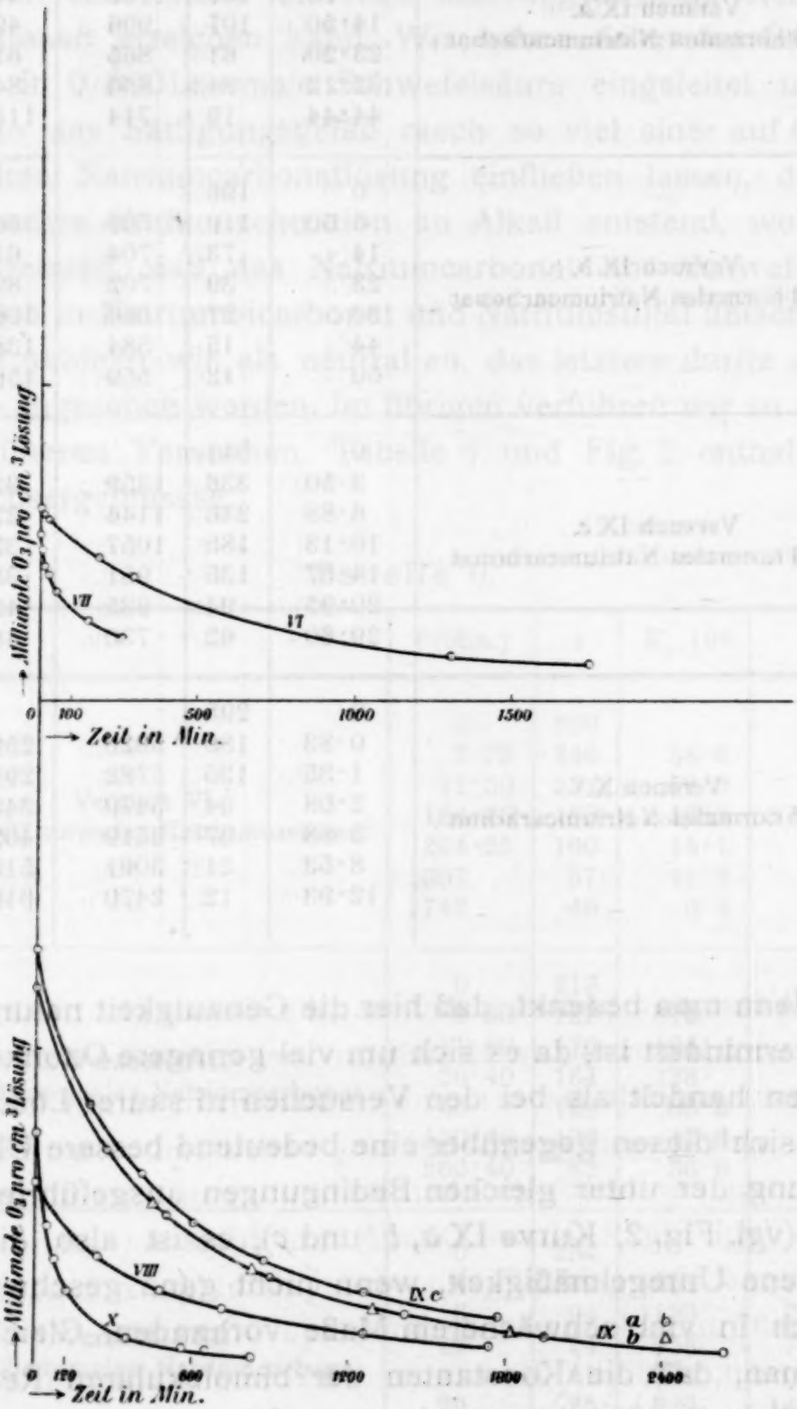


Fig. 2.

annimmt, einen bimolekularen Verlauf erwarten. Wie schon erwähnt, trifft dies für die stark sauren Lösungen (Tabelle 2, Versuch I *a*, *b* und II *a*) annähernd zu, bei den schwach sauren und den alkalischen wachsen die Konstanten der zweiten Ordnung mit der Zeit. Ebensowenig lassen sich die Versuche durch Annahme eines monomolekularen Zersetzungsvorganges darstellen; die hierfür berechneten Konstanten nehmen ausnahmslos ab.

Da wegen den geringen Ozonkonzentrationen trotz aller Sorgfalt eine große Genauigkeit der Messungen nicht zu erreichen war, scheint es nicht sehr aussichtsreich, ausgedehnte Berechnungen über den Reaktionsverlauf anzustellen; doch möchten wir kurz einige Versuche, denselben zahlenmäßig zu formulieren, mitteilen.

Zunächst hat sich empirisch ergeben, daß bei den meisten Versuchen die Summen aus den Konstanten der zweiten und der durch eine konstante Größe dividierten der ersten Ordnung eine befriedigende Konstanz aufweisen, daß also

$$\frac{k_1}{A} + k_2 = k';$$

daraus folgt weiter

$$\frac{1}{A} \ln \frac{a}{a-x} + k_2 \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = k't,$$

worin a die Anfangskonzentration, x die zersetzte Menge Ozon, t die Zeit bedeutet, oder die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k' A (a-x)^2}{(a-x) + k_2 A}.$$

Eine einfache Deutung dieser Gleichung zu geben gelang uns nicht, trotzdem führen wir einige der berechneten Konstanten an (Tabelle 7), um zu zeigen, wie gut sich obige Rechnung wenigstens bei dem einen Versuch in saurer Lösung den Versuchsergebnissen anpaßt.

Tabelle 7; $A = 5.10^{-5}$.

	k'		k'		k'		k'
Versuch III. 0·0001 normale Schwefelsäure	8·39	Versuch VIII. 0·0005 normales Natriumcarbonat	3332	Versuch IX *b*. 0·001 normales Natriumcarbonat	2040	Versuch X. 0·005 normales Natriumcarbonat	14439
	9·36		3073		2022		14540
	8·12		2686		2295		14438
	8·21		2616		2383		11058
	8·48		3153		2552		11366
	7·95				2683		11120

Bessere Übereinstimmung wäre natürlich zu erzielen gewesen, wenn man die Größe A als abhängig von der Acidität betrachtet und in jedem Fall aus den Versuchsdaten ihren wahrscheinlichsten Wert berechnet hätte. Doch hätte eine derartige Rechnung in Anbetracht des rein empirischen Charakters der obigen Formel nicht viel Zweck.

Ein anderer Weg, die Versuche durch eine Gleichung darzustellen, ergibt sich aus folgender Überlegung:

Da die Reaktion zwischen der ersten und zweiten Ordnung verläuft, kann man sich denken, daß sie sich aus einem mono- und einem bimolekularen Vorgang zusammensetzt. Eine ähnliche Annahme haben Chapman und Jones[1] für den Verlauf der Zersetzung des gasförmigen Ozons gemacht.

Es müßte dann angenommen werden, daß die Reaktion der ersten Ordnung durch Hydroxylion sehr viel stärker katalysiert wird als die der zweiten, da in den alkalischen Lösungen der monomolekulare Verlauf mehr überwiegt, in den stärker sauren fast völlig zum Verschwinden gekommen ist.

Diese Annahme führt zu der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = A(a-x)^2 + B(a-x),$$

integriert

$$a-x = \frac{C}{e^{Bt}\left(1+\frac{C}{a}\right)-1},$$

[1] J. chem. soc., *99*, 1819 (1911).

worin

$$C = \frac{B}{A}$$

gesetzt ist.

Wir haben unter dieser Voraussetzung einige der Versuche berechnet, wobei die Größen A und B zunächst auf graphischem Wege annähernd ermittelt und dann durch Näherungsrechnung genauer bestimmt wurden.

Tabelle 8.

Versuch VIII ($A = 12 \cdot 9$, $B = 0 \cdot 2477 . 10^{-4}$, 0·0005 normales Natriumcarbonat).

$(a-x) . 10^6$		Differenz
Beobachtet	Berechnet	
234	—	—
139	136	+ 3
94	94	0
74	73	+ 1
41	48	— 7
25	38	—13

Versuch X ($A = 36 \cdot 65$, $B = 23 \cdot 00 . 10^{-4}$, 0·005 normales Natriumcarbonat).

$(a-x) . 10^6$		Differenz
Beobachtet	Berechnet	
295	—	—
180	174	+6
135	133	+2
94	102	—8
37	36	+1
21	21	0
12	10	+2

Wie man sieht, lassen sich die Versuche durch die gemachte Annahme recht gut berechnen. Die Werte der Konstanten A wachsen sehr viel langsamer mit der Alkalität der Lösung, was mit der oben gemachten Annahme über das Vorwiegen der bimolekularen Reaktion in den sauren Lösungen im Einklang steht. Doch möchten wir auf diese Überein-

stimmung kein allzu großes Gewicht legen, da die Genauigkeit der Versuche nicht sehr groß ist und die Formel zwei aus den Versuchen zu bestimmende Konstanten enthält.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode angegeben, um eine relativ starke Lösung von Ozon in verdünnten Säuren herzustellen.

Die Bedingungen, unter denen sich der Ozongehalt jodometrisch bestimmen läßt, wurden geprüft.

Es wurde festgestellt, daß sich bei der Zersetzung des gelösten Ozons kein anderes Endprodukt bildet als Sauerstoff.

Bei den Versuchen in saurer Lösung zeigte sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit unter anscheinend gleichen Bedingungen sehr variabel war; doch waren die Bemühungen, diese Unregelmäßigkeiten auf die Anwesenheit eines Katalysators zurückzuführen, ergebnislos.

In alkalischer Lösung waren derartige Unregelmäßigkeiten nicht deutlich bemerkbar.

Die Zersetzung des Ozons geht in einigermaßen stark sauren Lösungen langsam vor sich, ihre Geschwindigkeit nimmt mit abnehmender Konzentration des Wasserstoffions zu, aber nicht proportional derselben, sondern langsamer.

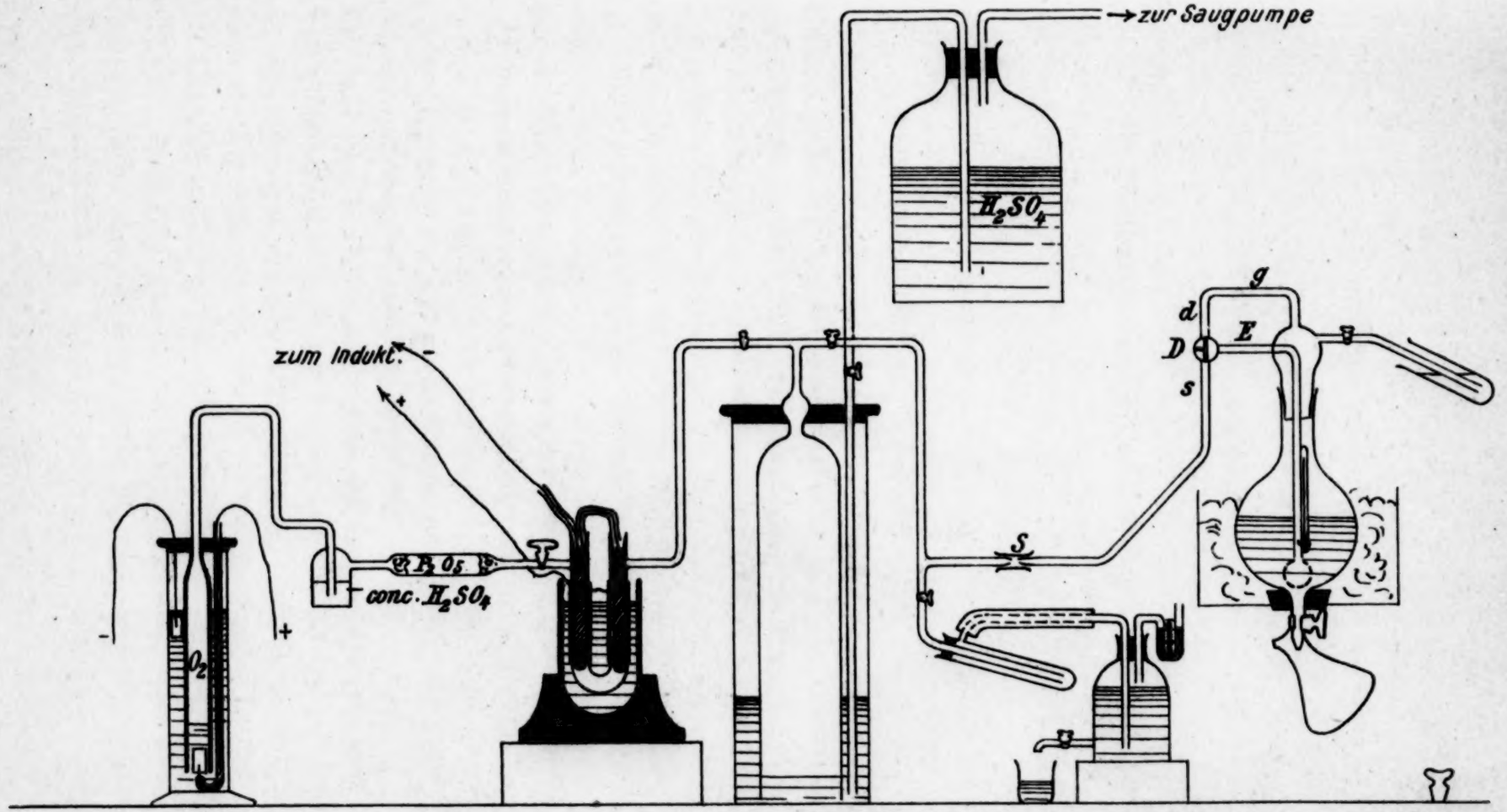
In den stärksten der untersuchten sauren Lösungen (0·01normal) verläuft die Reaktion annähernd nach der zweiten Ordnung, in den schwächer sauren und den alkalischen liegt ihre Ordnung zwischen der ersten und zweiten.

Macht man die Annahme, daß sich zwei Reaktionen superponieren, von denen die eine mono-, die andere bimolekular ist, so gelangt man zu der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = A(a-x)^2 + B(a-x),$$

durch welche sich die Versuche gut darstellen lassen.

In den sauren Lösungen überwiegt das erste Glied; der Verlauf der Reaktion ist daher annähernd bimolekular, in den schwächer sauren und alkalischen Lösungen kommt die monomolekulare Reaktion mehr zur Geltung.



Lith. Anst. Th. Bannwarth, Wien.

Über die Bestimmung von Ozon und Wasserstoffperoxyd

von

V. Rothmund und **A. Burgstaller.**

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1913.)

Während für den qualitativen Nachweis von Ozon neben Wasserstoffperoxyd verschiedene Methoden existieren, ist ein Weg zur quantitativen Bestimmung beider Stoffe nebeneinander nicht bekannt. Anläßlich der Untersuchung des Reaktionsverlaufes zwischen den beiden Körpern in wässeriger Lösung sahen wir uns genötigt, eine derartige Methode auszuarbeiten.

Für die Bestimmung des Wasserstoffperoxydes kommt die sonst so genaue Permanganatmethode hier nicht in Betracht, weil, wie J. K. H. Inglis[1] gezeigt hat, bei Anwesenheit von Ozon stets weniger Permanganat verbraucht wird, als dem vorhandenen Wasserstoffperoxyd entspricht.

Nun läßt sich bekanntlich jeder der genannten beiden Stoffe auf jodometrischem Wege bestimmen und es lag somit nahe, zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, durch Einhaltung geeigneter Bedingungen Ozon und Wasserstoffperoxyd in der gleichen Lösung nacheinander auf diese Weise zu ermitteln. Hierbei war zunächst genau festzustellen, unter welchen Bedingungen jeder der beiden Stoffe für sich jodometrisch bestimmt werden kann.

---

[1] Notes on Ozone. Journ. Chem. Soc., LXXXIII, 1010 bis 1014 (1903).

I. Jodometrische Bestimmung des Wasserstoffperoxydes.

Die jodometrische Bestimmung des Wasserstoffperoxydes ist von verschiedenen Autoren[1] vorgeschlagen worden, doch ist die Genauigkeit der bisher angegebenen Methoden stets eine geringe gewesen, da die Reaktion unter normalen Umständen langsam verläuft und daher langes Stehenlassen oder Erhöhung der Geschwindigkeit durch starkes Ansäuern oder durch Temperatursteigerung erforderlich ist, lauter Behelfe, die die Reaktion des Jodions mit dem Luftsauerstoff ebenfalls begünstigen. So gibt Kingzett[2] an, daß man zu 10 cm^3 einer Lösung von Wasserstoffperoxyd 30 cm^3 Schwefelsäure (1:2), eine genügende Menge Jodkaliumkrystalle hinzufügen und 5 Minuten warten müsse, um richtige Werte zu erhalten, während H. Thoms[3] wiederum Erwärmen auf 40° vorschreibt.

Wir suchten nun die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jodion und Wasserstoffperoxyd durch ein Mittel zu erhöhen, welches ohne Einwirkung auf die Reaktion des ersteren mit dem Luftsauerstoff bleibt. Bekanntlich wirken eine große Anzahl Schwermetallsalze nach den Untersuchungen von Ch. F. Schönbein,[4] J. Brode[5] und anderen stark katalytisch auf die erstgenannte Reaktion; die gebräuchlichsten Katalysatoren hierfür, die Salze des Eisens, werden seit Schönbein in Verbindung mit Jodkalium für den qualitativen Nachweis des Wasserstoffperoxydes angewendet, für die quantitative Bestimmung sind sie nicht gut brauchbar, weil sie die Reaktion zwischen Luftsauerstoff und Jodion ebenfalls katalysieren. Doch trifft dies, wie sich zeigte, im Gegensatz zu einer von Luther und Inglis[6] ausgesprochenen Vermutung nicht für alle Katalysatoren zu. Wir haben in dieser Hinsicht den stärksten für die obige Reaktion bekannten Katalysator, die Molybdänsäure, deren Wirksamkeit die des Eisens um mehr

---

[1] Vgl. L. Birckenbach, Die Untersuchungsmethode des Wasserstoffperoxydes. Chem. Analyse, Bd. VII, Stuttgart 1909.

[2] Chem. News, *41*, 26 (1880); *43*, 161, 278 (1881).

[3] Archiv d. Pharm. (3), *225*, 335 (1887); *238*, 301 (1900).

[4] Journal für prakt. Chemie, (I) *79*, 65 (1860).

[5] Zeitschr. für phys. Chemie, *37*, 257 (1901).

[6] Zeitschr. für phys. Chemie, *43*, 226 (1903).

als das Hundertfache übertrifft,[1] untersucht. Hierbei gaben 10 cm^3 einer zirka $^1/_{10}$ normalen Jodkaliumlösung, versetzt mit 30 cm^3 einer im Verhältnis 1:5 verdünnten Schwefelsäure, nach 10 Minuten langem Durchleiten von Luft 0·001 Millimol Jod, auf Zusatz von Ammoniummolybdat unter denselben Bedingungen den gleichen Betrag.

Es ist dieser Unterschied zwischen dem Verhalten der Eisensalze und der Molybdänsäure erklärlich, wenn man die Erscheinung als Übertragungskatalyse auffaßt, denn im ersteren Falle geht sie über eine tiefere, im zweiten über eine höhere Oxydationsstufe, die Permolybdänsäure.[2] Wir haben nun mit wechselnden Mengen von Jodkalium, Molybdänsäure und Schwefelsäure, schließlich auch unter Anwendung von Essigsäure eine Reihe von Titrationsversuchen ausgeführt, die im folgenden (Tabelle 1) angegeben sind. Bei allen Versuchen gelangten 10·00 cm^3 einer etwa $^2/_{100}$ normalen Wasserstoffperoxydlösung (bereitet aus Merck'schem Perhydrol), deren Titer mit Permanganat gestellt und, wenn erforderlich, nachgeprüft wurde, zur Verwendung. Vor der Titration wurde, um die Jodausscheidung vollständig werden zu lassen, 5 Minuten gewartet. Die auch bei sämtlichen späteren Versuchen zum Titrieren benutzte Natriumthiosulfatlösung war etwa $^1/_{100}$-normal; ihr genauer Titer mußte alle 8 bis 14 Tage mittels Kaliumbichromat ermittelt werden.

Tabelle 1.

Versuchszahl	Kubikzentimeter 0·1 n. JK	Kubikzentimeter H_2SO_4 (1:5)	Kubikzentimeter Essigsäure (1:3)	Kubikzentimeter 0·1 n. Ammoniummolybdatlösung	Millimole Peroxyd	
					gefunden	angewendet
1	5	10	—	10	0·1286	0·1298
2	5	10	—	10	0·1283	
3	3	10	—	10	0·1238	
4	10	10	—	10	0·1297	
5	10	10	—	10	0·1298	
6	10	10	—	1	0·1298	
7	10	10	—	0·04	0·1297	
8	10	—	10	10	0·1298	

[1] Brode, l. c., 281.

[2] Brode, l. c., 294.

Mit Ausnahme der Versuche 1 bis 3 einschließlich ist die jodometrisch gefundene Wasserstoffperoxydmenge der angewendeten innerhalb der Versuchsfehler gleich, und es ist damit erwiesen, daß, wenn man nur eine Jodkaliummenge, welche nicht zu knapp bemessen ist, anwendet, unter den angegebenen Bedingungen, ohne längeres Stehenlassen oder Erwärmen eine vollkommen genaue jodometrische Bestimmung des Wasserstoffperoxydes möglich ist.

Diese Methode steht an Genauigkeit und Einfachheit der Permanganatmethode kaum nach und dürfte daher auch in vielen Fällen, speziell wenn es sich um sehr kleine Mengen Wasserstoffperoxyd handelt oder aus irgendeinem Grunde die Permanganatmethode nicht brauchbar ist, verwendbar sein.

II. Jodometrische Bestimmung des Ozons.

Wie durch die Arbeiten von Soret, Brodie, Ladenburg und Quasig und anderen[1] nachgewiesen ist, reagiert das Ozon mit Jodkalium nur in neutraler oder alkalischer Lösung glatt nach der Gleichung

$$O_3 + 2\,JK + H_2O = O_2 + 2\,J + 2\,KOH$$

und kann nach dem Ansäuern durch Titration der frei gemachten Jodmenge ermittelt werden.

In saurer Lösung dagegen findet man immer erheblich mehr Jod, und zwar annähernd das Anderthalbfache; gleichzeitig beobachtet man eine »Nachbläuung«, d. h. eine langsame Zunahme der Jodmenge bis zu einem nicht genau feststellbaren Punkte, welche Erscheinung nach Ladenburg und Quasig,[2] Luther und Inglis,[3] F. P. Treadwell und E. Anneler[4] auf die gleichzeitige Entstehung von Wasserstoffperoxyd zurückzuführen ist.

Da dessen Menge von der Konzentration des Ozons, des Jodkaliums, insbesondere der Säure (Tabelle 2 und 3) und

[1] Vgl. unsere Arbeit über die Zersetzung des gelösten Ozons. Sitzungsber. der kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXXII, Abt. IIb (Jänner 1913). — Monatshefte für Chemie, XXXIV, April 1913.

[2] Ber. d. D. chem. Ges., *34*, 1118 (1901).

[3] Luther und Inglis, l. c., 226.

[4] Zeitschr. für anorgan. Chemie, *48*, 86 (1905).

auch von der Temperatur abhängt, was durch Brodie's und unsere in den untenstehenden Tabellen mitgeteilten Versuche dargetan ist, konnte jedenfalls nur die Bestimmung in neutraler oder alkalischer Lösung in Frage kommen.

Tabelle 2.

0·01 normale Essigsäure; 0·00198 Millimole Ozon im Kubikzentimeter angewendet.

Versuchszahl	Na-Acetat in Prozent	Millimole Ozon im Kubikzentimeter gefunden	Fehler in Prozent
1	0·2	0·00309	+56
2	0·4	0·00299	+51
3	0·8	0·00294	+48
4	1·6	0·00286	+44
5	2	0·00275	+39

Tabelle 3.

Schwefelsäure; 0·00204 Millimole Ozon im Kubikzentimeter angewendet.

Versuchszahl	Stärke der H_2SO_4	Millimole Ozon im Kubikzentimeter gefunden	Fehler in Prozent
1	0·12 normal	0·00320	+57
2	1·00 normal	0·00333	+63
3	2·00 normal	0·00333	+63

Bemerkung zu den vorstehenden zwei Tabellen: Das entstandene Wasserstoffperoxyd wurde nach der unter I beschriebenen Methode unter Zusatz von Molybdänsäure als Katalysator mitbestimmt; es war somit eine Unsicherheit, bedingt durch obengenannte »Nachbläuung«, vollkommen ausgeschlossen.

Wie Versuch 5, Tabelle 2, zeigt, sind diese Störungen auch noch in 0·01normaler Essigsäure, die obendrein durch 2% Natriumacetat geschwächt ist, sehr erheblich.

III. Versuche zur gleichzeitigen jodometrischen Bestimmung von Ozon neben Wasserstoffperoxyd.

A. Direkt.

Wir versuchten nunmehr, die gleichzeitige Bestimmung beider Stoffe unter solchen Bedingungen auszuführen, daß zunächst nur das Ozon reagiert und für sich titriert werden kann. Dies wollten wir dadurch erreichen, daß wir die zu untersuchende Lösung auf verdünntes alkalisches oder neutrales Jodkalium einwirken ließen, dann durch schwaches Ansäuern das dem Ozon äquivalente Jod freimachten und mit Natriumthiosulfat titrierten. Unter diesen Umständen reagiert das Wasserstoffperoxyd sehr langsam mit Jodion, so daß das Ozon titriert werden kann, bevor noch merkliche Mengen Wasserstoffperoxyd zur Reaktion gekommen sind. Sodann wollten wir durch Zusatz von weiteren Mengen Jodkalium, Schwefelsäure und Molybdänsäure als Katalysator das Wasserstoffperoxyd zur Reaktion bringen und die demselben äquivalente Jodmenge ebenfalls titrieren. Wir führen von den zahlreichen vergeblichen Versuchen, die wir zur Ausbildung dieser Methode unternommen haben, nur einen an:

Millimole Ozon pro Kubikzentimeter		Millimole Wasserstoffperoxyd pro Kubikzentimeter	
gefunden	angewendet	gefunden	angewendet
0·0097	0·0115	0·0145	0·0168

Dieser Versuch zeigt, daß die gefundenen Mengen sowohl des Ozons als auch des Wasserstoffsuperoxydes immer zu klein waren, was folgende Ursachen haben kann:

1. Beim Einwirken von Ozon auf alkalisches oder neutrales Jodkalium entsteht Jodat und Perjodat, zwei Verbindungen, die

sich nur in einigermaßen stark saurer Lösung praktisch momentan mit Jodkalium umsetzen, in verdünnter hingegen nur langsam;[1] man kann aber weder das Reaktionsgemisch längere Zeit stehen lassen noch die Säurekonzentration erhöhen, da sonst das Wasserstoffperoxyd schon merklich reagiert.

2. Wie Schöne[2] und Walton jun.[3] gezeigt haben, übt das Jodkalium in neutraler oder alkalischer Lösung eine katalytische Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxydes aus.

3. Das Perjodat reagiert nach Walton jun.[3] mit Wasserstoffperoxyd nach der Gleichung

$$KJO_4 + H_2O_2 = KJO_3 + H_2O + O_2,$$

wodurch ebenfalls Verluste an letzterem sowie an Ozon, das ja an der Bildung des Perjodates beteiligt war, bedingt sein können.

B. Auf dem Umwege über Bromkalium.

Nachdem der Weg der direkten jodometrischen Bestimmung sich als kaum gangbar erwiesen hatte, versuchten wir, unser Ziel auf dem Umweg über das Bromkalium zu erreichen. Nach den Versuchen von J. K. H. Inglis[4] und Treadwell und Anneler[5] treten nämlich bei Einwirkung von Ozon auf Bromkalium in saurer Lösung die früher erwähnten Störungen nicht auf. Allerdings scheinen die von den beiden genannten Autoren mitgeteilten Versuche zunächst nicht sehr ermutigend, da sie viel zu geringe Mengen Ozon (bis über 20%) fanden, was jedenfalls durch die Verflüchtigung von Brom verursacht ist.

Treadwell preßte das Bromkalium in einen Ballon, in welchem sich das ozonhaltige Gas befand, schüttelte mit der Lösung und goß dann den Inhalt in ein Becherglas mit Jodkaliumlösung; dabei war natürlich ein Verlust durch Verflüchtigung von Brom kaum zu vermeiden.

---

[1] O. Burchard, Zeitschr. für phys. Chemie, *2*, 802 (1888).

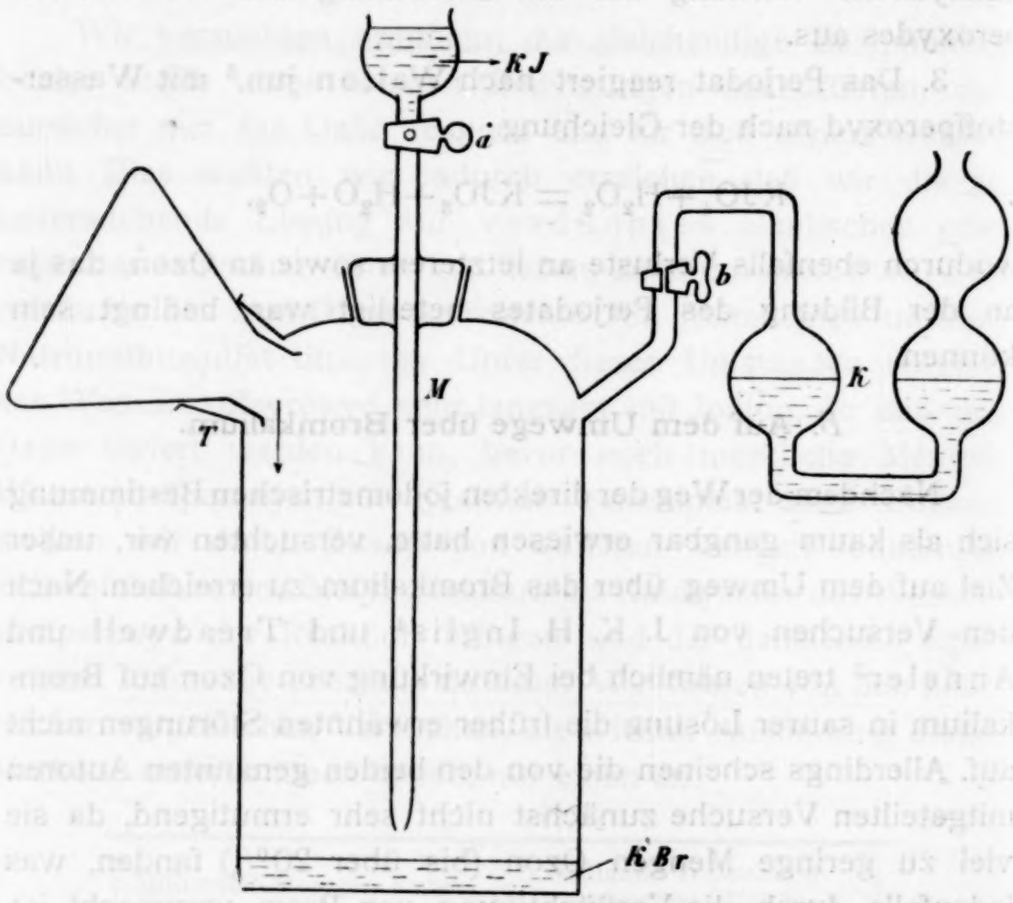
[2] Lieb. Ann., *195*, 228.

[3] Zeitschr. für phys. Chemie, *47*, 185 (1904).

[4] L. c., p. 1011.

[5] L. c., p. 93.

Wir haben die Versuche in einem geschlossenen Gefäß so geleitet, daß eine Verflüchtigung nicht eintreten konnte, und dabei vollkommen befriedigende Resultate erhalten. Wir verfuhren in folgender Weise (vergl. die Figur): Durch den mit Schliff versehenen Tubus *T* gossen wir die saure Ozonlösung aus passenden, 50 cm^3 enthaltenden Erlenmeyerkölbchen mit



eingeschliffenem Glasstöpsel, wie wir sie auch bei unserer Untersuchung über die Zersetzung des gelösten Ozons verwendet haben, in überschüssige, ungefähr $^1/_{10}$ normale Bromkaliumlösung. Dabei war Hahn *a* des eingeschliffenen Mittelstückes *M* geschlossen, Hahn *b* der mit wenig Bromkalium beschickten Kugelvorlage *K* geöffnet. Hierauf verschlossen wir rasch bei *T* und *b*, schüttelten, um etwa beim Eingießen in den Gasraum entwichenes Ozon zur Reaktion zu bringen, ließen durch *M* nach Öffnung von *a* und *b* etwas

mehr Jodkalium, als dem vorhandenen Ozon voraussichtlich entsprach (gewöhnlich 3 cm^3 einer $^1/_{10}$ normalen Jodkaliumlösung), hinabfließen, schüttelten bei wiederum verschlossenen Hähnen, um auch den Bromdampf durch Jod zu ersetzen, öffneten dann *b* und spülten den Inhalt der Vorlage, der gewöhnlich durch ausgeschiedenes Brom ganz schwach gelblich gefärbt war, in das Gefäß zurück. Endlich entfernten wir das Mittelstück *M*, spülten die anhaftende Lösung zur Hauptmenge und titrierten durch die Öffnung mit Natriumthiosulfat. Zum Vergleich wurde der Gehalt der Lösung an Ozon durch Titration des durch Eingießen in alkalische Jodkaliumlösung und nachheriges Ansäuern frei gemachten Jods bestimmt.

Tabelle 4.

0·001809 Millimole Ozon pro Kubikzentimeter angewendet.

Versuchszahl	Millimole Ozon pro Kubikzentimeter gefunden	Fehler in Prozent
1	0·001795	−0·77
2	0·001794	−0·83
3	0·001805	−0·22

Wie man sieht, läßt sich also Ozon in saurer Lösung jodometrisch recht genau bestimmen, wenn man es zunächst auf Bromkalium auch in saurer Lösung einwirken läßt und nachher Jodkalium zusetzt.

Dadurch, daß man in saurer Lösung arbeiten kann, wird einerseits die Jodat- und Perjodatbildung verhindert, andrerseits tritt hier die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxydes nicht auf. So war denn eine Störung, bedingt durch gleichzeitige Anwesenheit von Ozon und Wasserstoffperoxyd, nicht zu erwarten. Trotzdem ergaben die anfänglichen Versuche (Tabelle 5)

zu wenig Ozon und zu wenig Wasserstoffperoxyd, und zwar bewegten sich die Verluste an beiden in derselben Größenordnung.

Tabelle 5.

Versuchszahl	Millimole Ozon im Kubikzentimeter		Millimole Wasserstoffperoxyd im Kubikzentimeter	
	gefunden	angewendet	gefunden	angewendet
1	0·00233	0·00252	0·00168	0·00181
2	0·00274	0·00271	0·00188	0·00189
3	0·00239	0·00243	0·00189	0·00192

Dies führte uns zu der Annahme, daß das von Ozon freigemachte Brom vor dem Jodkaliumzusatz mit Wasserstoffperoxyd nach der Gleichung

$$2\,Br + H_2O_2 = 2\,BrH + O_2$$

reagiert habe. Direkte Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme, und es handelte sich jetzt nur noch darum, die Geschwindigkeit dieser Reaktion möglichst herabzusetzen. Dies gelingt entweder durch Temperaturerniedrigung oder durch Zusätze, welche die aktive Masse des freien Broms herabsetzen. Als solche benutzten wir Bromkalium, wodurch der größte Teil des freien Broms in das komplexe Ion Br_3' verwandelt wird, oder auch, doch mit geringerem Erfolge, Natriumchlorid. Die so ausgeführten Versuche (Tabelle 6) ergaben das gewünschte Resultat. Die Arbeitsweise hierbei war ganz analog der für die Bestimmung des Ozons allein angegebenen, mit dem Unterschiede, daß die zu untersuchende Lösung außerdem noch Wasserstoffperoxyd enthielt und auf 0° vorgekühlt war.

Die Bedingungen, unter denen sich eine genaue jodometrische Bestimmung von Ozon neben Wasserstoffperoxyd ausführen läßt, sind also folgende (vgl. Versuch 3 bis 6, Tabelle 6): Man läßt die schwach saure (etwa 0·01normale) Lösung bei ungefähr 0° auf so viel Bromkalium wirken, daß

Tabelle 6.

Versuchszahl	Zusatz in Prozent		Millimole Ozon pro Kubikzentimeter			Millimole Wasserstoffperoxyd pro Kubikzentimeter		
	NaCl	KBr	gefunden	angewendet	Fehler in Prozent	gefunden	angewendet	Fehler in Prozent
1	2	—	0·00241	0·00243	−0·83	0·00181	0·00183	1·10
2	2	—	0·00195	0·00196	−0·51	0·00194	0·00195	0·51
3	—	1	0·00192	0·00192	0·0	0·00169	0·00169	0·0
4	—	1	0·00191	0·00192	−0·52	0·00169	0·00169	0·0
5	—	1	0·00174	0·00174	0·0	0·001325	0·001320	+0·38
6	—	0·25	0·00172	0·00172	0·0	0·001320	0·001315	+0·38

sie hernach etwa 1% davon enthält, setzt etwas mehr Jodkalium, als dem vorhandenen Ozon entspricht (etwa 3 cm^3 einer 0·1 normalen Jodkaliumlösung genügen gewöhnlich), zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0·01 normalem Natriumthiosulfat; der erhaltene Wert gibt das Ozon an. Dann fügt man 10 cm^3 einer $^1/_2$ normalen Jodkaliumlösung, 1 cm^3 einer $^1/_{10}$ normalen Ammoniummolybdatlösung und 15 cm^3 verdünnte Schwefelsäure (1:5) hinzu und titriert das neuerdings ausgeschiedene Jod nach 5 Minuten; so findet man das Wasserstoffperoxyd. Die gute Übereinstimmung der gefundenen und angewandten Ozonmengen bei den unter den angegebenen Bedingungen ausgeführten Versuchen 3 bis 6 beweist die Brauchbarkeit der Methode, während bei Zusatz von Chlornatrium (Versuch 1 und 2) etwas zu wenig Ozon und Wasserstoffperoxyd gefunden wurde.

Eventuell kann man noch eine Korrektion für das während der Ozontitration reagierende Wasserstoffperoxyd anbringen, doch fällt diese bei raschem Arbeiten unter den angegebenen Konzentrationsverhältnissen in die Versuchsfehler.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß sich die jodometrische Bestimmung des Wasserstoffperoxydes durch Zusatz von Molybdänsäure sehr genau ausführen läßt.

Obwohl die jodometrische Bestimmung von Ozon allein ebenfalls genau ist, gelang es wegen verschiedener störender Nebenreaktionen doch nicht, Bedingungen zu finden, unter denen beide Stoffe nebeneinander jodometrisch direkt bestimmt werden können.

Läßt man dagegen die Lösung der beiden Stoffe zunächst auf Bromkalium wirken und setzt dann erst Jodkalium zu, so kann man unter Einhaltung geeigneter Bedingungen den Gehalt an beiden auf jodometrischem Wege ermitteln.

Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid mit Benzol und mit Toluol

(II. Mitteilung)

von

Ernst Philippi.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1913.)

Den Anlaß zur Veröffentlichung dieser Arbeit bietet eine Publikation von William Hobson Mills und Mildred Mills:[1] »The Synthetical Production of Derivatives of Dinaphtanthracene«. Genannte Forscher berichten über eine Synthese des linearen Dinaphtanthracendichinons (Diphtaloylbenzols) aus Pyromellitsäureanhydrid und Benzol, welche mit dem Inhalte einer von mir vor $1^1/_2$ Jahren in den Monatsheften[2] veröffentlichten Arbeit vollkommen übereinstimmt, was von ihnen übersehen wurde. Außerdem gelang es ihnen, durch Reduktion ihres Dichinons eine Reihe interessanter Derivate, darunter auch Kohlenwasserstoffe, zu erhalten.

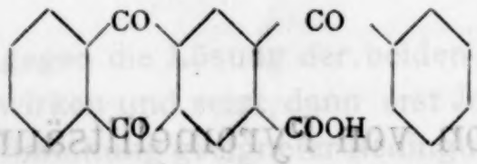
Meine Untersuchung fortführend, versuchte ich, die durch Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid und Benzol entstandenen Dibenzoylbenzolcarbonsäuren zu reduzieren und dann durch intramolekulare Wasserabspaltung zu dem Anthranol entsprechenden Derivaten der Dinaphtanthracenreihe

[1] Journal of the chem. Society, CI, 2194 (1912).

[2] Monatshefte für Chemie, *32*, 631 (1911); C. (1911), II, 1344. Überdies erschien noch im Jahre 1911 ein kurzer Auszug meiner Arbeit im Journal of the chem. Society. C. (I*i*), 792.

zu gelangen. Es war mir nämlich inzwischen gelungen, bei einer Wiederholung der Darstellung von Diphtaloylbenzol eines Zwischenproduktes

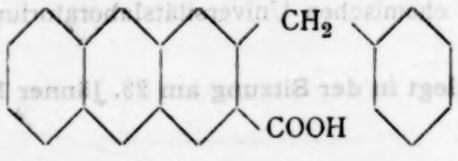
I.



2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure

habhaft zu werden, das bei der Reduktion mit alkalischem Zinkstaub und Kupferlösung, allerdings in schlechter Ausbeute, ein nicht küpendes Produkt lieferte, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel

II.

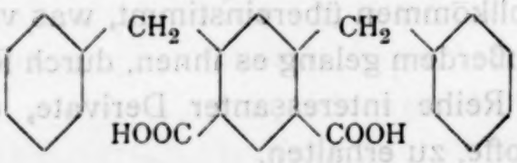


2-Benzylanthracen-3-carbonsäure

zukommt.

Ich stellte nun Reduktionsversuche mit der 1,5-Dibenzoyl-2,4-benzoldicarbonsäure an und gelangte durch Anwendung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu 1,5-Dibenzyl-2-4-benzoldicarbonsäure

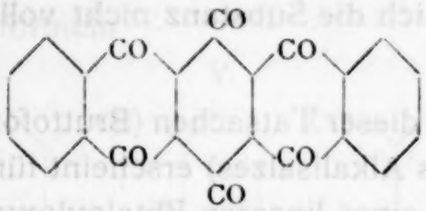
III.



Die Kondensation derselben zum Dianthranol mittels konzentrierter Schwefelsäure scheiterte jedoch daran, daß ein großer Teil sulfuriert wird, ohne daß es gelingt, kondensiertes Produkt zu erhalten.

Auch die Reduktion des Diphtaloylbenzols selbst wurde untersucht. Nach den Angaben Hartenstein's,[1] der aus dem Dinaphtanthracentrichinon

[1] Dissertation, Jena 1892.



durch Zinkstaubdestillation den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff (Dinaphtanthracen) erhalten haben will, durfte man wohl erwarten, daß man, vom Diphtaloylbenzol (Dinaphtanthracendichinon) ausgehend, noch leichter zum Dinaphtanthracen gelangen werde. Dieses Ziel erreichte ich jedoch nicht, obwohl ich die Versuche mehrmals wiederholte und, wie auch Hartenstein, unter vermindertem Druck in Wasserstoffatmosphäre arbeitete. Jedesmal erhielt ich in einer Ausbeute bis zu 80% der angewandten Substanz einen rotbraunen, prachtvoll krystallisierten Körper, der noch wie Diphtaloylbenzol küpt und anfärbt und dessen Bruttoformel sich von demselben nur durch den Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet.

Derselbe Körper entsteht auch, wenn man Diphtaloylbenzol mit alkalischem Hydrosulfit verküpt und die Küpe sich an der Luft oxydieren läßt. Es scheidet sich dann ein blauer Niederschlag — jedenfalls das Alkalisalz[1] — ab, der beim Ansäuern rotbraun wird, indem sich die freie Verbindung bildet. Beim Zusatz von Alkali schlägt die Farbe wieder in Blau um.

Die Substanz löst sich in fast allen Lösungsmitteln in der Hitze sehr schwer, ohne beim Erkalten auszukrystallisieren. Nur bei starkem Einengen der Lösung tritt Krystallisation ein. Eine Ausnahme bildet Nitrobenzol, aus dem die Substanz gut krystallisiert, doch wurde dieses seiner oxydierenden Wirkung halber nicht verwendet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Produkt mit schöner smaragdgrüner Farbe.

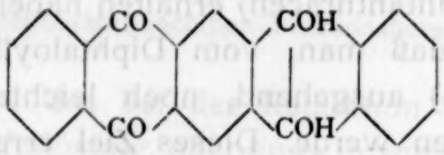
Ein Acetylprodukt der Substanz darzustellen gelang mir nicht. Eine quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppen nach Zerewitinoff ergab nur etwa drei Viertel des für zwei Hydroxyle berechneten Wertes, was aber wohl darin seinen

[1] Siehe auch Scholl, Ann., *394*, 160 (1912).

Grund hatte, daß sich die Substanz nicht vollständig in Pyridin auflöste.

In Anbetracht dieser Tatsachen (Bruttoformel, zwei Hydroxyle, Bildung eines Alkalisalzes) erscheint für den Körper wohl die Strukturformel eines linearen Phtaloyloxyanthranols

IV.



am wahrscheinlichsten. Merkwürdig dabei ist nur, daß die Zinkstaubdestillation eine so geringe reduzierende Wirkung hat, während Mills und Mills bereits durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung zum dihydrierten Kohlenwasserstoff gelangten.

Ob und inwieweit mein Produkt mit dem von Mills und Mills[1] erhaltenen blauen Körper in Beziehungen steht und ob es etwa gar mit demselben identisch ist, läßt sich infolge der spärlichen Angaben in der erwähnten Arbeit nicht sagen.[2]

Durch Reduktion von Diphtaloylbenzol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhielt ich ein Produkt, dessen Reindarstellung mir infolge der geringen Menge nicht gelang, dessen Analyse jedoch als Summe für C und H 99·4% ergab, was am ehesten auf ein Hexahydroprodukt stimmte. Ich glaube also, daß dieses Reduktionsmittel hier die meiste Aussicht bietet, um zu Kohlenwasserstoffen zu gelangen.

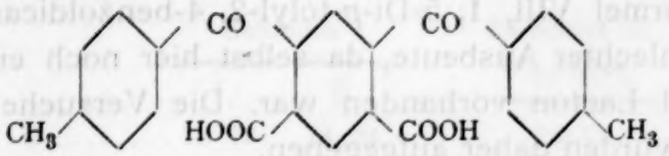
Die Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid mit Toluol verläuft ganz analog wie mit Benzol. Auch hier entstehen zwei isomere Säuren, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Nitrobenzol trennen lassen. Da die Kondensation

[1] L. c., p. 2205.

[2] Während des Druckes dieser Arbeit erhielt ich ein Schreiben von W. H. Mills, in dem er mir mitteilt, daß er unsere beiden Produkte nicht für identisch hält. Jedenfalls wird noch eine genauere Untersuchung nötig sein, ehe sich darüber ein endgültiges Urteil fällen läßt.

fast stets in Parastellung erfolgt, so kommen den beiden Säuren wohl die Strukturformeln

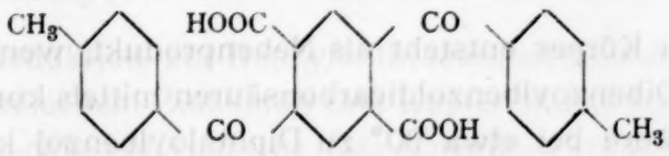
V.



1,5-Di-*p*-toluyl-2, 4-benzoldicarbonsäure

und

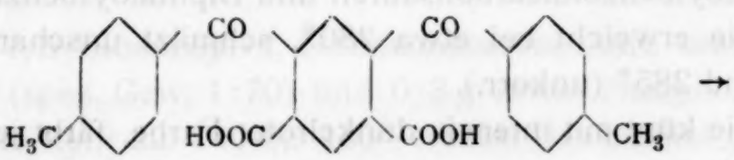
VI.



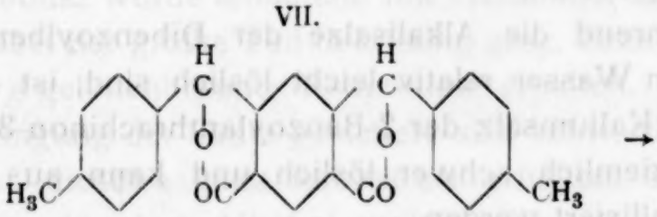
1,4-Di-*p*-toluyl-2, 5-benzoldicarbonsäure

zu, wobei in Analogie mit den entsprechenden Dibenzoylsäuren der niedriger schmelzenden und leichter löslichen Säure die Formel V zukommen dürfte. Der Ringschluß durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser gelang bei beiden Säuren nicht, weder mittels konzentrierter Schwefelsäure noch durch Verschmelzen mit Chlorzink.

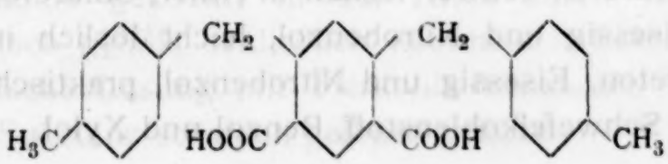
Die Reduktion mit Zinkstaub und Kupfer in alkalischer Lösung, die auch hier über das Lacton geht, verläuft äußerst träge. Dieselbe wurde bei der 1,5-Ditoluyl-2, 4-benzoldicarbonsäure versucht.



VII.



VIII.



Selbst bei 80stündiger Dauer der Reduktion ist die Hauptmenge erst bis zum Lacton (Formel VII) reduziert. Die Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor lieferte zwar die gewünschte Säure (Formel VIII, 1, 5-Di-*p*-tolyl-2, 4-benzoldicarbonsäure), aber in schlechter Ausbeute, da selbst hier noch ein beträchtlicher Teil Lacton vorhanden war. Die Versuche in dieser Richtung wurden daher aufgegeben.

2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure.

Dieser Körper entsteht als Nebenprodukt, wenn man die isomeren Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren mittels konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 90° zu Diphtaloylbenzol kondensiert.

Wenn man das Rohprodukt, das hauptsächlich aus Diphtaloylbenzol besteht und das durch Auskochen mit Wasser von den sulfurierten Produkten befreit wurde, mit verdünnter Soda digeriert, so geht hiebei die Monocarbonsäure in Lösung und wird aus der Sodalösung durch Säuren gefällt. Will man die 2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure als Hauptprodukt erhalten, so braucht man nur die Wasserabspaltung durch konzentrierte Schwefelsäure bei etwas niedrigerer Temperatur und in kürzerer Zeit auszuführen.

Diese Säure steht, wie nicht anders zu erwarten, nach allen ihren Eigenschaften genau in der Mitte zwischen den Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren und Diphtaloylbenzol.

Sie erweicht bei etwa 280°, schmilzt unscharf zwischen 283 und 285° (unkorr.).

Sie küpt mit intensiv dunkelroter Farbe, färbt jedoch nicht im geringsten an.

Während die Alkalisalze der Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren in Wasser relativ leicht löslich sind, ist das Natrium- und das Kaliumsalz der 2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure bereits ziemlich schwer löslich und kann aus Wasser gut umkrystallisiert werden.

Die Säure ist schwer löslich in Äther, Chloroform, kaltem Aceton, Eisessig und Nitrobenzol, leicht löslich in Alkohol, heißem Aceton, Eisessig und Nitrobenzol, praktisch unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Xylol.

I. 0·1252 *g*: 0·0406 *g* H_2O; 0·3387 *g* CO_2.
II. 0·1027 *g*: 0·0336 *g* H_2O; 0·2788 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{12}O_5$
	I	II	
C	73·78	74·04	74·14
H	3·63	3·66	3·40

2-Benzylanthracen-3-carbonsäure (Formel II).

Die Reduktion zur Benzylanthracencarbonsäure geht mit ammoniakalischem Zinkstaub und Kupferlösung sehr langsam und liefert schlechte Ausbeute. Das schließlich erhaltene, dreimal aus Eisessig umkrystallisierte Produkt schmolz unscharf bei 235 bis 237° (unkorr.).

6·79 *mg*: 3·30 *mg* H_2O; 20·91 *mg* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2$
C	83·99	84·61
H	5·44	5·16

1,5-Dibenzyl-2,4-benzoldicarbonsäure (Formel III).

1 *g* 1,5-Dibenzoyl-2,4-benzoldicarbonsäure wurde mit 3 cm^3 HJ (spez. Gew. 1·70) und 0·3 *g* rotem Phosphor sechs Stunden im Rohr auf 140 bis 150° erhitzt. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde anhaltend mit verdünnter Sodalösung digeriert, wobei der größte Teil in Lösung ging. Beim Ansäuern wurden 0·6 *g* gelblichbraunes Rohprodukt erhalten.

Die Reinigung der Säure gestaltete sich schwierig und es gelang nicht, dieselbe ganz farblos zu erhalten. Sie wurde zuerst aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in Eisessig mit Tierkohle gekocht, in der Hitze durch Wasserzusatz krystallinisch gefällt, schließlich abermals in Soda gelöst und die alkalische Lösung mit Tierkohle behandelt. Trotz allem blieb die Substanz schwach gelblich gefärbt.

Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, ziemlich löslich in kaltem Chloroform, Nitrobenzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol und Xylol, praktisch unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Bis 200° erhitzt, bleibt die Säure unverändert, dann tritt langsam Zersetzung ein.

5·705 *mg*: 2·74 *mg* H_2O; 15·88 *mg* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4$
C	75·91	76·28
H	5·37	5·24

Reduktionsversuche mit Diphtaloylbenzol.

Bei der Zinkstaubdestillation und beim Verküpen von Diphtaloylbenzol mit alkalischem Hydrosulfit und Einleiten von Luft in die Küpe entsteht das nämliche Produkt. Die Zinkstaubdestillation wurde mit der zehnfachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrome bei 40 bis 50 *mm* Druck ausgeführt. Das Erhitzen wurde äußerst vorsichtig vorgenommen und mochte die Temperatur etwa 400° betragen haben, als das Produkt in wunderschönen, leuchtend rotbraunen Nadeln sublimierte. Ausbeute etwa 80% der angewandten Substanzmenge.

Bis über 360° erhitzt, bleibt die Substanz unverändert; sie durch Sublimation in vacuo und Wasserstoffatmosphäre zu reinigen gelang nicht.

Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff.

0·1203 *g* Substanz gaben 13·5 *cm*³ Methan (744 *mm*, 28·5°).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{10}O_2(OH)_2$
OH	7·44	10·0

I. 0·1002 *g*: 0·0306 *g* H_2O; 0·2850 *g* CO_2.
II. 6·07 *mg*: 1·84 *mg* H_2O; 17·37 *mg* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{12}O_4$
	I	II	
C	77·57	78·06	77·62
H	3·42	3·39	3·55

Reduktion von Diphtaloylbenzol mit Jodwasserstoff und Phosphor.

0·8 *g* Diphtaloylbenzol wurden mit 0·5 *g* rotem Phosphor und 3 cm^3 Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·70) 4 Stunden im Rohr auf 150 bis 160° erhitzt. Das Rohprodukt ist gelblich. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure erst beim Erwärmen mit dunkelroter (braunstichiger) Farbe; es küpt nicht im geringsten. Die Reinigung der Substanz ist schwierig, da sie sich in den meisten Lösungsmitteln erst beim Erwärmen und nur sehr langsam löst, ohne beim Erkalten auszukrystallisieren. So verhält es sich mit Benzol, Chloroform, Ligroin, Xylol, Essigester, Acetessigester, Aceton und Schwefelkohlenstoff. In Alkohol, Äther und Eisessig ist sie fast ganz unlöslich. Durch Umkrystallisieren aus Xylol und Tetrachlorkohlenstoff wurde schließlich ein fast farbloser Körper erhalten, der von 210 bis 215° unter Zersetzung schmolz.

8·28 *mg*: 5·33 *mg* H_2O; 27·98 *mg* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{20}$
C	92·16	92·92
H	7·20	7·09

Di-*p*-toluylbenzoldicarbonsäuren.

Die Kondensation des Pyromellitsäureanhydrids und Toluols mittels Aluminiumchlorid geschieht in genau derselben Weise wie bei der Darstellung der entsprechenden Benzoylsäuren.[1]

[1] Monatshefte für Chemie, *32*, 631 (1911).

Das Rohprodukt wird zweckmäßig sofort in Soda gelöst, um geringe Verunreinigungen zu entfernen, und nach dem Ausfällen durch Säure durch fraktionierte Krystallisation aus Nitrobenzol getrennt. Schließlich erhält man ein Produkt, das nach vorhergehendem Sintern unscharf bei 245 bis 248° (unkorr.) schmilzt und nach Analogie mit den Dibenzoylsäuren das Isophtalsäurederivat darstellt, während die schwerer lösliche Fraktion bis 270° unverändert bleibt und sich dann erst allmählich zersetzt, ohne bis 340° ganz geschmolzen zu sein. Beide Säuren sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Essigester, unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol; sie krystallisieren gut aus Eisessig und Nitrobenzol. Die niedriger schmelzende ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als die höher schmelzende.

Analyse des leichter löslichen Produktes (1,5-Di-*p*-toluyl-2,4-benzoldicarbonsäure):

0·1718 *g*: 0·0706 *g* H_2O; 0·4494 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_6$
C	71·34	71·64
H	4·59	4·51

Analyse des schwerer löslichen Produktes (1,4-Ditoluyl-2,5-benzoldicarbonsäure):

0·1489 *g*: 0·0613 *g* H_2O; 0·3911 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_6$
C	71·64	71·64
H	4·61	4·51

Lacton $C_{24}H_{18}O_4$ (Formel VII) und 1,5-Di-*p*-tolyl-2,4-benzoldicarbonsäure (Formel VIII).

Die Reduktion mit Jodwasserstoff (spez. Gew. 1·70) und Phosphor bei 135 bis 145° liefert ein Produkt, das noch zum

größtem Teile aus Lacton besteht, während nur geringe Mengen der Ditolylsäure gebildet werden. Beide lassen sich leicht dadurch trennen, daß sich die Säure bereits in kalter verdünnter Soda löst, während das Lacton erst bei längerem Kochen mit Soda in Lösung geht. Beide wurden aus ihren Lösungen durch überschüssige Säure gefällt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Die noch schwach gelblich gefärbte 1,5-Di-*p*-tolyl-2,4-benzoldicarbonsäure erweichte beim Erhitzen allmählich und schmolz unscharf bei etwa 238°. Da ich zu wenig davon in Händen hatte, um bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisieren zu können (das gleiche gilt auch vom Lacton), konnte zur Identifizierung nur die Analyse dienen.

5·785 *mg*: 2·96 *mg* H_2O; 16·28 *mg* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{22}O_4$
C	76·75	76·96
H	5·73	5·92

Das zweimal aus Eisessig umkrystallisierte, ebenfalls noch schwach gelbstichige Lacton erweichte beim Erhitzen oberhalb 210°, ohne bis 240° zu schmelzen. Es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

I. 5·91 *mg*: 2·79 *mg* H_2O; 16·80 *mg* CO_2.
II. 6·53 *mg*: 3·07 *mg* H_2O; 18·58 *mg* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{18}O_4$
	I.	II.	
C	77·54	77·60	77·81
H	5·28	5·26	4·90

Die Analysen wurden zum Teil nach Dennstedt, zum Teil nach der mikroanalytischen Methode von F. Pregl ausgeführt.

Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäureäthylester

von

Ernst Philippi und **Alfred Uhl.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1913.)

Wenn man auf einen Ester Ammoniak einwirken läßt — sei es in alkoholischer oder wässeriger Lösung oder verflüssigtes Ammoniak selbst — so entsteht das Säureamid; dies ist wohl eine der allgemeinsten Reaktionen der organischen Chemie und als solche bereits von Liebig[1] angegeben. Doch ebenso früh, wie die Reaktion selbst, ist auch die Tatsache erkannt worden, daß sie keineswegs immer glatt und quantitativ verläuft, und Hofmann[2] bemerkt bereits, daß die Überführung von Estern in die Amide nur bei den wasserlöslichen Estern leicht vor sich geht, wobei man durchschnittlich 70% Ausbeute erhält, während bei den höher molekularen, wasserunlöslichen Estern die Reaktion sehr träge oder gar nicht verläuft.

Trotzdem spielt hierbei die Löslichkeit keine entscheidende Rolle, denn, wie aus den weiteren Ausführungen Hofmann's und aus den Arbeiten Hans Meyer's[3] hervorgeht, konnten auch bei sehr feiner Verteilung des Esters in dem Ammoniak und bei sehr langer Reaktionsdauer keine wesentlich besseren

---

[1] Liebig, Ann. Chem. Pharm., IX, 129 (1834).

[2] Hofmann, B., *15*, 978 (1882).

[3] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *27*, 31 ff. (1906).

Ausbeuten erreicht werden. Auch bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak, in dem die meisten Ester leicht löslich sind, wurde häufig ein abnormaler Reaktionsverlauf und eine schlechte Ausbeute an Amid beobachtet.

Die schlechten Ausbeuten und Abweichungen vom normalen Reaktionsverlauf müssen also einen anderen Grund haben als die Schwerlöslichkeit des Esters. Worin besteht aber dieser Grund?

Erstens ist die Reaktion, wie Bonz[1] gezeigt hat, nach der Gleichung:

$$RCOOR' + NH_3 \rightleftarrows R.CONH_2 + R'OH$$

reversibel, daher von der Temperatur, Konzentration und dem Medium, in dem dieselbe vor sich geht, abhängig.

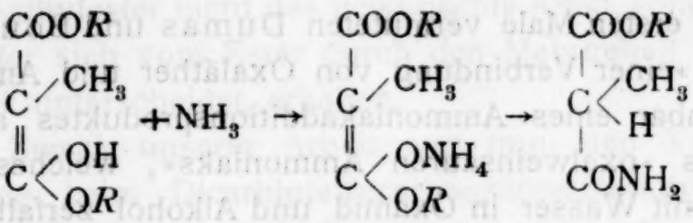
So kann z. B. die Rückbildung des Esters aus dem Amid und Alkohol zur Hauptreaktion werden, wie dies beim Chinolinsäuremonomethylester[2] der Fall ist. Bonz kommt am Ende seiner Untersuchung zu dem Schlusse, daß man die beste Ausbeute an Amid bei Ausschluß von Alkohol und bei möglichst niedriger Temperatur zu erwarten hat.

Zweitens scheinen strukturelle Eigenschaften mancher Ester als sterische Behinderung zu wirken. Ein Beispiel für diese Tatsache findet sich in einer Abhandlung von E. Fischer,[3] wonach reiner sowie in der CH_2-Gruppe monosubstituierter Malonester das Amid in guter Ausbeute liefert, die Dialkylverbindung dagegen überhaupt nicht.

Fischer erklärt diese Erscheinung durch die Annahme eines hypothetischen Ammoniakadditionsproduktes des tautomer reagierenden Monoalkylmalonesters (in dem noch 1 Wasserstoffatom saure Eigenschaften besitzt); aus diesem Zwischenprodukt soll dann durch Alkoholabspaltung zunächst der Ester der Monaminsäure, dann durch Wiederholung des Vorganges das Amid entstehen. Bei einem disubstituierten Malonester ist aber ein solches Ammoniumderivat unmöglich.

---

[1] Bonz, Zeitschr. f. phys. Chemie, *2*, 865 ff. (1888).
[2] Kirpal, Monatshefte für Chemie, *21*, 959 (1900).
[3] Fischer, Dilthey, Bannow, B., *35*, 844 ff. (1902).



Ferner ist hier eine Abhandlung von Ratz[1] zu erwähnen. Dagegen: H. Meyer,[2] der zwischen »sterische Behinderung« einerseits und dem negativierenden oder positivierenden Einfluß der dem Carboxalkyl benachbarten Gruppen andrerseits unterscheidet.

Der dritte Grund für die schlechten Ausbeuten bei der Amidierung dürfte wohl auf gleichzeitig verlaufende Nebenreaktionen zurückzuführen sein oder darauf, daß die Reaktion bei einem Zwischenprodukt stehen bleibt.

Was die Nebenreaktionen betrifft, so möchten wir nur auf die Beobachtung Hofmann's[3] hinweisen, daß bei Anwendung von wässerigem Ammoniak unter teilweiser Verseifung des Esters stets auch Ammonsalze entstehen, die auf die Ausbeute an Amid sehr ungünstig wirken. Vorgreifend möchten wir auch den Fall der Amidierung von Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester in absolut alkoholischer Lösung erwähnen, über den eben in dieser Arbeit berichtet werden soll. Hier wurde keine Spur von dem zu erwartenden Dicarbintetracarbonsäuretetraamid erhalten, da als Nebenreaktion die Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung eintrat, die dann im weiteren Verlauf der Amidierung zu ganz anderen Körpern führte.

Was die früher erwähnten Zwischenprodukte anlangt, so möchten wir nur ganz kurz erwähnen, daß bei mehrbasischen Säuren oft statt des »neutralen« Amids »Aminester« oder »Aminsäuren« erhalten wurden.[4]

Eine andere Art von einstweilen noch hypothetischen Zwischenprodukten ist von theoretischer Bedeutung.

---

[1] Ratz, Monatshefte für Chemie, *25*, 703 (1904).

[2] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *27*, 31 ff. (1906).

[3] Hofmann, B., *15*, 978 (1882).

[4] Fischer und Dilthey, B., *35*, 844 ff. (1902).

Zum ersten Male vermuteten Dumas und Boullay[1] die Existenz »einer Verbindung von Oxaläther und Ammoniak«, also offenbar eines Ammoniakadditionsproduktes an diesen Ester, des »oxalweinsauren Ammoniaks«, welches bei Berührung mit Wasser in Oxamid und Alkohol zerfallen sollte; doch wurde diese Annahme von Liebig[2] widerlegt.

Seither wurde schon mehrmals versucht, eine Theorie der Amidierung aufzustellen. So vermutet Hans Meyer,[3] daß der Verlauf der Reaktion ein derartiger sei, daß sich zunächst 1 Molekül Ammoniak an die Carboxalkylgruppe des Esters anlagert und ein hypothetisches Zwischenprodukt entsteht, aus dem dann durch Alkoholabspaltung das Amid gebildet wird:

$$R.C(=O)(OR) \rightarrow R.C(OR)(OH)(NH_2) \rightarrow R.C(=O)(NH_2)$$

Eine ähnliche Hypothese stellte auch Michael[4] auf.

In der Literatur findet sich unseres Wissens eine einzige Verbindung, der die Struktur eines solchen Zwischenproduktes zugeschrieben wurde. Meister[5] erhielt bei Behandlung von carbäthoxylierten β-Amidocrotonsäureester mit Ammoniak in alkoholischer Lösung diesen Körper.[6]

Einen ähnlichen abnormalen Fall des Amidierungsverlaufes hat auch der eine von uns vor Jahren gelegentlich einer in Graz unter der Leitung Scholl's ausgeführten Arbeit beobachtet. Es wurde damals versucht, das Dicarbintetracarbonsäuretetramid aus dem entsprechenden Tetramethylester zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Die Natur der hierbei entstehenden Körper wurde damals nicht näher aufgeklärt. Holdermann[7] hat schon lange vorher aus dem Dicarbintetracarbon-

---

[1] Behrmann, A. W Hofmann, B., *17*, 2687 (1884).

[2] Liebig, Ann. *9*, 129 (1834).

[3] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *27*, 31 ff. (1906).

[4] Michael, Journal für prakt. Chemie, *60*, 411 (1899).

[5] Meister, Ann., *244*, 242 (1887).

[6] Ich bin eben gegenwärtig mit der Untersuchung der Meister'schen Substanz beschäftigt. Philippi.

[7] Holdermann, Dissertation, Karlsruhe 1904.

säuretetraäthylester nicht das gewünschte Amid, sondern einen Körper, der sich vom Ester durch den Mehrgehalt 1 Molekel Ammoniak unterscheidet, erhalten.

Der Zweck unserer Arbeit war nun, den Verlauf der Amidierung beim Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester in alkoholischer Lösung zu studieren, und zwar sollte in absolut alkoholischer Lösung gearbeitet werden, um Ammonsalze von vornherein auszuschließen.

Unsere Ergebnisse sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

Wenn man Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester mit der etwa zehnfachen Menge seines Gewichtes gesättigten, absolut alkoholischen Ammoniaks 3 Monate lang wohlverschlossen stehen läßt, so lassen sich folgende Produkte isolieren:

5·7% Ester waren noch unverändert und konnten aus der Lösung zurückerhalten werden.

24·6% des Esters werden in ein Ammoniakadditionsprodukt umgewandelt, dessen Struktur nach den weiter unten dargelegten Versuchsergebnissen Asparagindicarbonsäuretetraäthylester (α-Aminoäthan-α, α, β, β-tetracarbonsäureäthylester) ist

$(COOC_2H_5)_2 . CNH_2 . CH . (COOC_2H_5)_2$

59·3% werden in Asparagindicarbonsäuretetraamid

89·6% (α-Aminoäthan-α, α, β, β-tetracarbonsäureamid) verwandelt.

Was zunächst das Ammoniakadditionsprodukt betrifft, so gelang es, die Struktur desselben in einwandfreier Weise aufzuklären.

Die Elementaranalyse und Äthoxylbestimmung ergeben, daß dasselbe aus 1 Molekel Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester plus 1 Molekel Ammoniak besteht. Es war nun zu entscheiden, an welcher Stelle die Addition von Ammoniak stattgefunden hatte, ob an der Doppelbindung oder an einer Carbäthoxylgruppe, etwa wie beim Aldehydammoniak.

Conrad[1] war es nicht gelungen, Halogen an den Ester zu addieren.

[1] Conrad, B., *14*, 619 (1881).

Wenn sich aber auch die negativierenden Halogene nicht anlagern, so ist dies kein Grund, warum sich das positivierende Ammoniak geradeso verhalten sollte.

Daß sich die Komponenten des Ammoniaks an eine ungesättigte Verbindung anlagern, dafür gibt es in der Literatur zahlreiche Beispiele.

Hier wäre zunächst die Addition von Ammoniak an Vinylchlorid zu erwähnen, das dabei in Äthylendiamin übergeht,[1] ferner die Anlagerung an ungesättigte Ketone: Mesityloxyd gibt schon in der Kälte mit wässerigem Ammoniak Diacetonamin;[2] Phoron liefert in analoger Weise mit gasförmigem Ammoniak Triacetondiamin und Triacetonamin.[3]

Als Beispiel der Addition von Ammoniak an Säuren seien angeführt:

Der Übergang von Fumar- und Maleinsäure in Asparaginsäure beim Erhitzen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf 140 bis 150°,[4]

Acryl- und Crotonsäure, die schon sehr leicht und in guter Ausbeute bei 110 bis 115° Ammoniak addieren und in β-Aminopropionsäure, beziehungsweise β-Aminobuttersäure übergehen,[5]

Muconsäure, die, mit wässerigem Ammoniak auf 140 bis 150° erhitzt, das Dilactam der β,β-Diaminoadipinsäure gibt,[6]

Sorbinsäure, die in ähnlicher Weise Diaminocapronsäure liefert,[7] und

β-Vinylacrylsäure, die in eine Diaminovaleriansäure übergeht.[8]

Ebenso lagern auch Ester der ungesättigten Säuren Ammoniak an die Doppelbindung an und gehen meist schon

---

[1] Engel, C. r., *104*, 1621 (1887).

[2] Sokoloff, Latschinoff, B., *7*, 1387 (1874).

[3] Guareschi, B. Ref., *28*, 160 (1895).

[4] Engel, C. r., *104*, 1805 (1887); — B., *20*, Ref. 557 (1887).

[5] Engel, C. r., *106*, 1677 (1889). — E. Fischer, Röder, B., *34*, 3755 (1901). — Wender, Gz. chim., *19*, 437 (1889).

[6] Köhl, Dinter, B., *36*, 172 (1903).

[7] E. Fischer, Schlotterbeck, B., *37*, 2357 (1904).

[8] E. Fischer, Raske, B., *38*, 3607 (1905).

bei 110 bis 120° in die entsprechenden Aminosäureester über. So addieren z. B. Fumarsäurediäthylester[1] und Acrylsäureester[2] Ammoniak.

In allen angeführten Beispielen finden wir in der Nachbarschaft der doppelten Bindung eine oder zwei negativierende Atomgruppen, allerdings zum Teil von sehr geringer Intensität. Wenn nun überhaupt schon eine sehr schwach negativierende Atomgruppe, wie im obigen Beispiel die Carbäthoxylgruppe, auf die Anlagerungsfähigkeit der Doppelbindung von Einfluß zu sein scheint, so ist zu erwarten, daß bei einer Anhäufung solcher Gruppen dieser Einfluß noch mehr hervortreten dürfte. Im Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester haben wir vier Carbäthoxylgruppen. Es ist daher sehr wohl möglich, daß hier die Anlagerung von Ammoniak noch leichter, also bei niedrigerer Temperatur vor sich gehen dürfte. Allerdings liegen über die eben erwähnten Verhältnisse so gut wie keine experimentellen Daten vor.

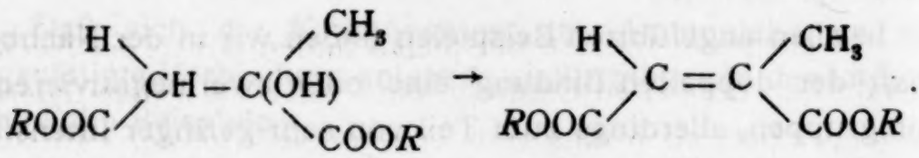
Der Annahme, daß bei unserem Ammoniakadditionsprodukt das Ammoniak an die Doppelbindung addiert wurde, scheint die Tatsache zu widersprechen, daß durch salpetrige Säure (also Austausch der NH_2- gegen die OH-Gruppe) der Dicarbintetracarbonsäureester regeneriert wird, während man doch einen Monooxyäthantetracarbonsäureester oder die entsprechende freie Säure erwarten müßte. Wir sind geneigt, diese Reaktion so zu erklären, daß wohl primär der Oxysäureester gebildet wird, derselbe jedoch augenblicklich Wasser abspaltet und in den ungesättigten Ester übergeht. Es scheint eben hier wieder der negativierende Einfluß der vier Carbäthoxylgruppen in Betracht zu kommen, der eine Anlagerung der gleichfalls negativierenden Hydroxylgruppe nicht zuläßt.

Analoge Fälle von Wasserabspaltung bei Carbonsäuren und Estern finden sich auch in der Literatur, z. B. der Übergang von β-Oxybuttersäure in Crotonsäure,[3] von Äpfelsäure in Fumarsäure und — in diesem Falle wegen der Struktur-

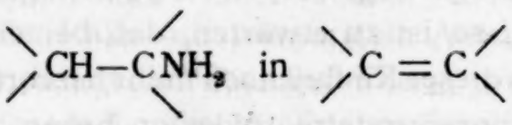
---

[1] W. Körner, A. Menozzi, G., *17*, 226 (1887); B., *21*, Ref. 86 (1888).
[2] V. Wender, G., *19*, 437 (1889); B., *22*, Ref. 736 (1889).
[3] Wislicenus, Zeitschr. für Chemie, *5*, 325 (1869).

ähnlichkeit von besonderem Interesse — der Übergang von Citramalsäureester in Citraconsäureester:[1]



Der direkte Übergang der Gruppe



bei Einwirkung von salpetriger Säure ist bereits wiederholt beobachtet worden, z. B. entstehen olefinische Verbindungen neben dem erwarteten Alkohol, wenn man ein Salz eines primären Amins mit Natriumnitrit erhitzt,[2] und geht ε-Aminocapronsäure mit salpetriger Säure in δ.ε-Hexensäure über.[3]

Den sicheren Beweis dafür zu erbringen, daß das Ammoniak tatsächlich an die Doppelbindung angelagert sei, gelang uns dadurch, daß sich das Ammoniakadditionsprodukt durch Verseifung der Estergruppen und Abspaltung von 2 Molekeln Kohlendioxyd in racemisches Asparaginsäurechlorhydrat, beziehungsweise freie Asparaginsäure überführen ließ, die wir durch Elementaranalyse und durch ihr Kupfersalz identifizieren konnten. Auch gelang es, die Abspaltung von Kohlendioxyd quantitativ zu messen.

Was nun das andere von uns isolierte Produkt betrifft, so ist dasselbe, wie schon erwähnt, Asparagindicarbonsäuretetramid.[4]

Nach unserer Ansicht ist der Verlauf der Amidierung von Dicarbintetracarbonsäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak folgender:

---

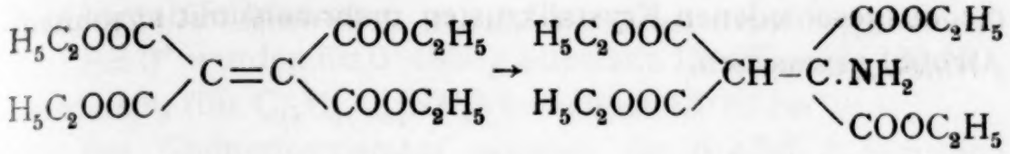
[1] Carius, Ann., *129*, 160 (1864).

[2] V. Meyer, B., *9*, 544 (1876); B., *10*, 130 (1877).

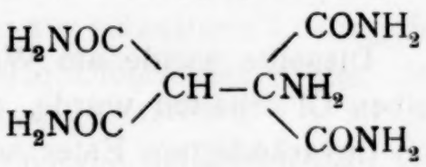
[3] Wallach, Ann., *312*, 190 (1900).

[4] Siehe auch vorstehende Abhandlung von Scholl, Holdermann und Langer.

I.



II. ↓



Daß der Körper II erst auf dem Umwege über Körper I gebildet wird und nicht primär entsteht, dafür spricht die Tatsache, daß bei einem Vorversuch mit etwa einmonatlanger Einwirkung des alkoholischen Ammoniak's nur eine sehr geringe Ausbeute an Körper II erhalten wurde, während Körper I in viel größerer Ausbeute erhalten wurde als beim Hauptversuch, der etwa 3 Monate dauerte. Unveränderter Ester konnte beim Vorversuch ebenfalls nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von absolutem alkoholischem Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester.

44 *g* des nach der Methode von Blank und Samson[1] dargestellten Esters (F. P. 58°) wurden in 500 *cm*³ absolutem Alkohol suspendiert und unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine halbe Stunde lang scharf getrocknetes Ammoniak eingeleitet. Hierbei trat schwache Erwärmung ein und ging der Ester in Lösung. Nach dem Erkalten wurde noch etwa 20 Minuten Ammoniak eingeleitet, die schwach trübe Lösung filtriert und hierauf sorgfältig verschlossen 3 Monate lang hingestellt.

Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich am Boden und an den Wänden des Gefäßes eine dicke, gelblichweiße Kruste abgesetzt, die sehr fest haftete und aus lauter kugelförmigen Krystallaggregaten von etwa 3 bis 4 *mm* Durchmesser bestand. Die

[1] Blank, Samson, B., *32*, 860 (1899).

klare, farblose, alkoholische Lösung wurde abgegossen und die ausgeschiedenen Krystallkrusten mehrmals mit absolutem Alkohol gewaschen.

Untersuchung der alkoholischen Lösung.

Dieselbe wurde am Wasserbade eingedampft, wobei ein gelbes Öl erhalten wurde, das bei längerem Stehen Flocken von unverändertem Ester sowie ein rötlich gefärbtes Produkt ausschied, während das Öl selbst vollkommen klar und wasserhell wurde. Die ganze Masse wurde zur vollkommenen Abscheidung des unveränderten Dicarbinesters mit etwa dem zehnfachen Volumen zehnprozentiger Salzsäure digeriert. Die Menge des unveränderten Esters betrug 2 *g* und schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 58°.

Die salzsaure Lösung wurde mit konzentrierter Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich das Öl mit schwach gelber Farbe ausschied. Nun wurde im Scheidetrichter getrennt, die wässerige Schicht mit Äther extrahiert, das Öl und die ätherischen Auszüge vereinigt und über Pottasche getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers verblieb das Ammoniakadditionsprodukt in Form eines rein farblosen, zähflüssigen Öles, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Ausbeute 11·4 *g*.

I. 0·2407 *g* Substanz gaben 0·4431 *g* CO_2 und 0·1570 *g* H_2O.

II. 0·2611 *g* Substanz gaben 9·6 *cm*³ N (24°, 742 *mm*).

III. 0·1114 *g* Substanz gaben 0·3285 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{23}NO_8$
	I.	II.	III.	
C	50·21	—	—	50·45
H	7·30	—	—	6·97
N	—	4·13	—	4·21
OC_2H_5	—	—	56·57	54·08

Die Bestimmung der NH_2-Gruppe nach Kinnicut und Nef[1] ergab folgendes:

Bei 0° wurden für 0·4860 *g* Substanz 18·67 cm^3 $^n/_{10}$ $NaNO_2$ verbraucht (für $C_{14}H_{21}O_8[NH_2]$ berechnet 14·61 cm^3).

Bei Zimmertemperatur wurden für 0·4785 *g* Substanz 17·39 cm^3 $^n/_{10}$ $NaNO_2$ verbraucht (berechnet 14·36 cm^3).[2]

Beim Zufügen der Nitritlösung zur salzsauren Lösung des Öles scheidet sich der regenerierte Dicarbinester aus, der, umkrystallisiert, scharf bei 58° schmolz.

(Gleichzeitig färbt sich die Lösung beim Zufügen der Nitritlösung grün und scheidet schließlich ein smaragdgrünes Öl ab, das bei 0° ziemlich beständig, bei etwa 60° unter Gasentwicklung sich zersetzt. Vermutlich ist die Entstehung dieses nicht näher untersuchten Produktes die Ursache des Mehrverbrauches an salpetriger Säure.)

Ein krystallisiertes Chlorhydrat des Ammoniakadditionsproduktes zu erhalten, gelang nicht. Sowohl mit wässeriger als auch mit alkoholischer Salzsäure resultierte ein zähflüssiges Öl, das nicht erstarrte.

Wohl aber gelang es, ein Chloroplatinat zu isolieren. Das Öl wurde mit Salzsäure bis auf ein kleines Volumen eingeengt, mit konzentrierter Platinchloridlösung versetzt, wobei es augenblicklich zu einem hellgelben Krystallbrei erstarrte, auf Ton abgepreßt und auf der Tonplatte mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Unter dem Mikroskop hellgelbe, lange Säulen.

0·1665 *g* Substanz gaben 0·0306 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_{23}O_8NHCl)_2PtCl_4$
Pt.....	18·38	18·11

Das Dicarbintetracarbonsäureäthylester - Ammoniakadditionsprodukt (Asparagindicarbonsäuretetraäthylester) ist löslich

[1] American Ch. Journal, *5*, 388 (1886); Z. anal. Ch., *25*, 223 (1886).

[2] Die in der Dissertation von Holdermann angegebene Bestimmung zeigt eine etwas bessere Übereinstimmung.

in Alkohol, Äther, Chloroform, praktisch unlöslich in Wasser und reagiert in alkoholischer Lösung auf Lackmus alkalisch.

Überführung des Asparagindicarbonsäuretetraäthylesters in Asparaginsäure. Der Ester wurde mit 20 cm^3 doppeltnormaler Salzsäure 3 Stunden lang gekocht und die entweichende Kohlensäure in einem Kaliapparat aufgefangen.

Um Spuren etwa mitgerissener Salzsäure zurückzuhalten, wurde das entweichende Gas durch eine sehr kleine Waschflasche, die etwa $^1/_2$ cm^3 Eiswasser enthielt, geleitet, bevor es in die Absorptionsapparate gelangte.

2·4044 g Substanz gaben 0·5998 g CO_2 ab.

Für 2 Moleküle CO_2 in 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{23}NO_8$
24·95	26·41

Asparaginsäurechlorhydrat. Der Rückstand von der Kohlendioxydbestimmung wurde mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingeengt. Beim längeren Stehen im Vakuum über Kalk krystallisierte die Substanz nicht; es wurde nun mit Wasser verdünnt und wieder ins Vakuum gestellt. Diesmal bildeten sich nach längerer Zeit größere Krystalle, die beim Abpressen auf Ton sofort farblos wurden.

Beim Erhitzen bleibt die Substanz bis 178° völlig unverändert, bei dieser Temperatur tritt Erweichen und Gasentwicklung ein. Noch höher erhitzt, ändert sich die Substanz bis 280° nicht mehr. Ein Vergleichspräparat von Asparaginsäurechlorhydrat verhielt sich analog. In der Literatur ist angegeben, daß Asparaginsäurechlorhydrat bei 178 bis 180° unter Zersetzung schmilzt.

0·1260 g der über Kalk und Schwefelsäure gewichtskonstanten Substanz gaben 0·1081 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_4NHCl$
Cl.....	21·21	20·92

Aus dem Chlorhydrat wurde die freie Asparaginsäure durch Zugabe der berechneten Menge $^n/_{10}$ Kalilauge dargestellt. Die sauer reagierende Lösung zeigte beim Einengen Übersättigungserscheinungen, was mit den Literaturangaben übereinstimmt. Die nach dem Waschen mit Alkohol und Wasser erhaltenen Krystalle verhielten sich im Schmelzpunktsröhrchen sowie unter dem Mikroskope ähnlich mit einem Vergleichspräparat von *d*+*l*-Asparaginsäure.

Zur weiteren Reinigung und Charakterisierung wurde das Kupfersalz dargestellt, und zwar durch Versetzen einer möglichst konzentrierten, heißen Lösung der Substanz mit Kupferacetatlösung. Beim Erkalten krystallisierten sehr feine, gut ausgebildete Nadeln. Beim abermaligen Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure wurden die in der Literatur angegebenen[1] warzenförmigen Nadelaggregate erhalten.

I. 0·2186 *g* Substanz (lufttrocken) gaben 0·1419 *g* CO_2 und 0·0911 *g* H_2O.
II. 0·1129 *g* Substanz (lufttrocken) gaben 0·0325 *g* Kupferoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_5O_4NCu+4^1/_2H_2O$
C	17·70	—	17·41
H	4·66	—	5·12
Cu	—	23·00	23·12

Aus dem Kupfersalz endlich wurde durch Fällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff die freie Asparaginsäure dargestellt, die in einer Menge von etwa 0·2 *g* erhalten wurde. Dieselbe wurde zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert und dann nach der Mikromethode F. Pregl's[2] analysiert.

I. 9·64 *mg* Substanz gaben 12·78 *mg* CO_2 und 4·73 *mg* H_2O.
II. 2·75 *mg* Substanz gaben 0·255 cm^3 N (730 *mm*, 16°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_7O_4N$
C	36·16	—	36·08
H	5·49	—	5·30
N	—	10·52	10·52

[1] Piutti, Gaz. chim. it., *17*. 521 (1887).
[2] F. Pregl, Privatmitteilung.

Untersuchung der ausgeschiedenen Krystalle.

Da von den Vorversuchen her bekannt war, daß die Substanz sehr hygroskopisch ist und an der Luft sofort unter Abspaltung von Ammoniak zerfließt, so wurde sie in der Weise aus dem Gefäß entfernt, daß sofort nach dem Öffnen des Stöpsels die Mündung der Flasche mit Guttaperchaleinwand verschlossen wurde, durch die in einer kleinen Öffnung ein Glasstab ging. Mit diesem wurden die sehr spröden Krystalle abgekratzt und nach Möglichkeit, die schönsten gesondert, in mehrere Wägegläschen gebracht. Ausbeute etwa 18 bis 20 *g* (aus 44 *g* Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester). Dieselben gaben die Biuretreaktion.

Die Analyse dieser Substanz gestaltete sich äußerst schwierig; eine weitere Reinigung war überhaupt unmöglich, und zwar aus folgenden Gründen:

Erstens ist die Substanz, wie schon erwähnt, äußerst hygroskopisch und zerfließt an der Luft sofort unter Abspaltung von Ammoniak. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas war aus diesem Grunde ausgeschlossen, da beim Mischen mit Kupferoxyd sofort intensiver Geruch nach Ammoniak auftrat.

Zweitens ist es unmöglich, die Substanz gewichtskonstant zu erhalten.

Drittens ist die Substanz in Wasser unbegrenzt unter Zersetzung löslich, in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Beim Erhitzen tritt allmähliche Zersetzung ein, bei etwa 110° starke Gasentwicklung, dann Braunfärbung.

Ein Versuch, die Substanz durch Umfällung zu reinigen, scheiterte ebenfalls. Die Substanz wurde in konzentriertem wässerigem Ammoniak gelöst, in alkoholisches Ammoniak hineinfiltriert und mit Äther gefällt. Die Analyse dieser »gereinigten« Substanz gab ganz andere Werte, die auf keine annehmbare Formel stimmten.

Um trotzdem Analysenwerte zu erhalten, wurde so verfahren, daß die schönsten Krystalle mit absolutem Alkohol gewaschen und hierauf einige Zeit in vacuo über Chlorcalcium getrocknet wurden.

I. 0·1979 *g* Substanz gaben 0·2430 *g* CO_2 und 0·0873 *g* H_2O.
II. 0·1662 *g* Substanz gaben 0·2057 *g* CO_2 und 0·0785 *g* H_2O (nach Dennstedt).
III. 0·2555 *g* Substanz gaben 0·4855 *g* NH_3 (nach Kjeldahl).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_{11}O_4N_5$
	I.	II.	III.	
C	33·49	33·75	—	33·18
H	4·94	5·29	—	5·10
N	—	—	31·81	32·26

Es kann nach Analyse und Entstehungsweise keinem Zweifel unterliegen, daß die Substanz Asparagindicarbonsäuretetramid (α-Aminoäthan-α, α, β, β-tetracarbonsäureamid) ist.

Studien über Adsorption in Lösungen.

IV. Abhandlung:

Über die Bedeutung des x der Verteilungsformel und die Ursachen der Sorption

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1913.)

Bis in die neueste Zeit ist die Verteilungsformel $\frac{\sqrt[x]{C_1}}{C_2} = K$ überall dort angewendet worden, wo es sich um die Frage handelte, ob die Aufnahme eines Stoffes durch einen festen Körper eine Adsorption ist oder ob die Bildung einer starren Lösung stattgefunden hat.

Über den Ursprung dieser so viel gebrauchten Formel wird in den zahlreichen neueren Arbeiten über Adsorption keine Andeutung gemacht und es wird daher manche interessieren, zu erfahren, daß dieselbe zufolge einer Angabe von van Bemmelen[1] schon im Jahre 1859 von Boedecker[2] für die Ad-

[1] Die Adsorption, p. 110.

[2] J. f. Landw., *7*, 48. Dieselbe ist aber von Boedecker nicht korrekt anangewendet worden, weil statt der Endkonzentration der Sorptionslösungen ihre Anfangskonzentration in Rechnung gesetzt wurde. Van Bemmelen spricht sich über diese Formel in folgender Weise aus: »Ich brauche nicht besonders hervorzuheben, daß dergleichen Formeln und Berechnungen keinen Wert haben.«

sorption der Ackererde aufgestellt worden ist. In den letzten Jahren ist die Boedecker'sche Formel in den Hintergrund getreten; man war eifrig bestrebt, sie durch eine bessere zu ersetzen (Freundlich, Schmidt, Arrhenius), da dieselbe den ganzen Verlauf einer Sorption nicht darzustellen vermag. Das K derselben ist nämlich nur innerhalb eines recht beschränkten Konzentrationsgebietes eine wirkliche Konstante, da die Formel den Abweichungen, welche namentlich bei Sorptionen aus den verdünntesten Lösungen stattfinden, meist nicht zu folgen vermag. In der Mehrzahl der Fälle erhält man nur dann eine gute Konstanz des K, wenn man für die Versuche mit den verdünnteren Lösungen einerseits, für jene mit den konzentrierteren Lösungen andrerseits den entsprechenden Wurzelexponenten x berechnet.[1] Wenn man z. B. bei der früher publizierten Versuchsreihe für Essigsäure[2] ein $x = 1 \cdot 395$ anwendet, so erhält man für K bei den Versuchen Nr. 1, 2 und 3 ausgezeichnet stimmende Zahlen:

Tabelle I.

Versuchsnummer	K
1	0·454
2	0·453
3	0·454

während für die übrigen Versuche in konzentrierteren Lösungen ein $x = 1 \cdot 75$ zu sehr gut stimmenden K-Werten führt. Wendet

[1] Die Berechnung des x aus zwei Versuchen geschieht mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{\sqrt[x]{C\ \text{Flotte}}}{C\ \text{Faser}} = \frac{\sqrt[x]{C'\ \text{Flotte}}}{C'\ \text{Faser}};$$

diese gibt logarithmiert:

$$\frac{1}{x}\log C\ \text{Flotte} - \log C\ \text{Faser} = \frac{1}{x}\log C'\ \text{Flotte} - \log C'\ \text{Faser};$$

hieraus folgt:

$$\frac{1}{x} = \frac{\log C\ \text{Faser} - \log C'\ \text{Faser}}{\log C\ \text{Flotte} - \log C'\ \text{Flotte}}.$$

[2] Monatshefte für Chemie, 1911, p. 663.

man ein x an, das sich als Mittelwert der aus allen Versuchen berechneten x-Werte ergibt, so erhält man meist nicht gut übereinstimmende K-Werte; das betreffende x ist aber ein charakteristischer Ausdruck für den ganzen Verlauf der betreffenden Sorption, innerhalb der durch die Versuche gegebenen Konzentrationsgrenzen.

Mit Hilfe der Boedecker'schen Formel, beziehungsweise des in derselben enthaltenen x konnte schon früher[1] konstatiert werden, daß bei der Sorption aus den verdünntesten Lösungen der Vorgang in der Bildung einer starren Lösung besteht. Eine weitere Verwertung des x war bisher nicht möglich, weil das hierzu nötige experimentelle Material nicht vorhanden war. Nachdem nun bei einer größeren Anzahl von Säuren die Verteilung zwischen Wasser und Wolle ermittelt worden ist, erschien es von Interesse, den Versuch anzustellen, Beziehungen, die möglicherweise zwischen diesen Werten und den Eigenschaften der Säuren existieren, aufzusuchen.

Zur Ermittlung der noch unbekannten x-Werte für Ameisensäure, Malonsäure und Adipinsäure mußten die bereits mitgeteilten Sorptionsversuche dieser Säure noch ergänzt werden. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Wolle.

Tabelle II.

Nummer des Versuches	Ameisensäure				$\frac{\sqrt[1\cdot87]{C\text{ Flotte}}}{C\text{ Faser}}$
	angewendet in Gramm	in Flotte geblieben in Gramm	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·0311	0·01778	0·0133	42·8	8·7
2	0·0622	0·0417	0·0205	33	8·93
3	0·1536	0·1187	0·0349	22·7	9·17
4	0·3072	0·262	0·0452	14·7	10·8
5	0·6144	0·5458	0·0686	11	10·6
6	1·2432	1·1425	0·1007	8·1	10·9

[1] L. c., p. 1075.

Verteilung von Malonsäure zwischen Wasser und Wolle.

Tabelle III.

Nummer des Versuches	Malonsäure				$\frac{\sqrt[2\cdot6]{C\text{ Flotte}}}{C\text{ Faser}}$
	angewendet in Gramm	in Flotte geblieben in Gramm	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·0578	0·0178	0·04	69·2	5·3
2	0·1156	0·0462	0·0694	60	4·4
3	0·2889	0·1634	0·1255	43·4	4
4	0·5778	0·3908	0·187	32·4	3·73
5	1·1556	0·9187	0·2369	20·5	4·1
6	2·3112	1·9938	0·3174	13·7	4·1

Verteilung von Adipinsäure zwischen Wasser und Wolle.

Tabelle IV.

Nummer des Versuches	Adipinsäure				$\frac{\sqrt[1\cdot8]{C\text{ Flotte}}}{C\text{ Faser}}$
	angewendet in Gramm	in Flotte geblieben in Gramm	aufgenommen		
			in Gramm	in Prozent	
1	0·0811	0·0506	0·0305	37·6	6·25
2	0·1622	0·1173	0·0449	27·7	6·77
3	0·4007	0·3226	0·0781	19·5	6·83
4	0·4875	0·4046	0·0829	17	7·3
5	0·975	0·8482	0·1268	13	7·2
6	1·6222	1·4566	0·1656	10·2	7·44
7	3·2444	2·9958	0·2486	7·7	7·4

Bis jetzt sind die x-Werte für zwölf Säuren ermittelt worden. Dieselben sind aber nicht durchwegs zu einem Vergleich untereinander gut geeignet, weil sie meist nur im Hinblick auf die Erzielung von möglichst gut stimmenden K-Werten gewählt worden sind; es wurden hierbei die Versuche mit den verdünntesten Lösungen wegen den hier vorkommenden Abweichungen meist nicht in Rechnung gezogen. Ein richtiges Bild von dem ganzen Sorptionsverlauf kann aber natürlich nur

von jenen x-Werten erwartet werden, die sich als Mittelwerte aller Versuche ergeben, und diese Versuche müssen überdies, um die verschiedenen x miteinander vergleichen zu können, innerhalb desselben molekularen Konzentrationsgebietes liegen.

Von diesem Standpunkt aus ist eine Neuberechnung der x-Werte für alle untersuchten Säuren durchgeführt worden,[1] deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt erscheinen.

Tabelle V.

Säure	x-Wert	Koeffizienten für die innere Reibung
Salpetersäure	6·95	1·0266
Bromwasserstoffsäure..	6·35	1·032
Salzsäure.....	5·25	1·067
Schwefelsäure	4·37	—
Oxalsäure	3	—
Malonsäure.....	2·46	—
Ameisensäure	1·89	1·031
Bernsteinsäure	1·82	—
Adipinsäure.....	1·79	—
Essigsäure.....	1·63	1·113
Propionsäure.....	1·59	1·1968
Buttersäure	1·48	1·28

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man zunächst, daß die starken Mineralsäuren die höchsten, die schwachen, einbasischen Fettsäuren die kleinsten x-Werte besitzen. Die zweibasischen Fettsäuren und die relativ starke Ameisensäure

[1] Es wurden die einzelnen x aus je zwei aufeinanderfolgenden Versuchen ermittelt und dann das arithmetische Mittel dieser Werte berechnet. Hierbei hat man folgendes zu beachten: Wenn eines dieser x von den zwei zunächstliegenden auffallend stark differiert, dann sind die betreffenden Versuche zu überprüfen, da solche starke Abweichungen fast immer durch einen Fehler der betreffenden Bestimmungen bedingt werden. In der vorliegenden Untersuchung konnte dies in den folgenden Fällen konstatiert werden: bei Schwefelsäure das x aus Versuch Nr. 1 und 2, bei Adipinsäure das x aus Nr. 3 und 4, bei Ameisensäure das x aus Nr. 3 und 4, bei Essigsäure das x aus Nr. 3 und 4, bei Buttersäure das x aus Nr. 2 und 3. Diese x sind daher nicht verwendet worden.

nehmen diesbezüglich eine Mittelstellung ein. Die genauere Betrachtung ergibt, daß die x-Werte der Säuren ihrer Stärke parallel laufen, und zwar in vollkommenster Weise, sofern man annehmen darf, daß Bromwasserstoffsäure in bezug auf Stärke zwischen Salpetersäure und Salzsäure und Propionsäure zwischen Essigsäure und Buttersäure zu stehen kommen, wie man aus den Koeffizienten für die innere Reibung schließen kann.

Ein schönes Beispiel für das Zutreffen dieser Beziehung bietet die Phosphorsäure, deren Verteilung zwischen Wasser und Wolle erst kürzlich Herr A. Dietl studiert hat und später auch mitteilen wird. Diese Untersuchung hat nämlich ergeben, daß Phosphorsäure eine sehr große Sorbierbarkeit besitzt, die bei konzentrierteren Lösungen die aller anderen bisher untersuchten Säuren übertrifft. Ihr x ist aber $= 2$ (also relativ klein); sie kommt daher zwischen Malonsäure und Ameisensäure zu stehen, was ihrer Stärke vollkommen entspricht.

Sehr lehrreich sind auch die ebenfalls von Herrn A. Dietl ausgeführten Sorptionsversuche mit Benzoesäure und Salicylsäure.[1] Diese haben zunächst ergeben, daß aromatische Säuren nicht durchwegs stärker als Mineralsäuren sorbiert werden, wie man nach den Versuchen von J. Walker und J. Appleyard[2] glauben könnte. Benzoesäure steht in bezug auf Sorbierbarkeit zwischen Oxalsäure und Schwefelsäure; Salicylsäure wird aus sehr verdünnten Lösungen weniger stark als Schwefelsäure, aus konzentrierteren aber stärker als alle bisher untersuchten fünfzehn Säuren sorbiert.

Trotz starker Sorbierbarkeit besitzen aber beide Säuren ein kleines x. Für Benzoesäure ist dasselbe $= 1 \cdot 78$, für die stärkere Salicylsäure $2 \cdot 15$.[3]

Die auch hier vorhandene Parallelität zwischen den x-Werten und der Stärke als Säuren geht aber noch weiter.

---

[1] Die Versuche sind so wie die mit den anderen Säuren durchgeführt worden.

[2] Journ. of the chem. Soc., *69*, 1334 (1896).

[3] Infolge der Schwerlöslichkeit dieser Säuren konnten nur wenige Sorptionsversuche mit sehr verdünnten Lösungen gemacht werden; die oben angegebenen x-Werte sind daher nur annähernd richtig.

Denn zufolge der obigen x-Werte kommt Benzoesäure zwischen Ameisensäure und Essigsäure, Salicylsäure zwischen Malonsäure und Ameisensäure zu stehen, was ebenfalls ihrer Stärke als Säuren entspricht. Man kann hieraus schließen, daß konstitutionelle Einflüsse in bezug auf die in Rede stehende Beziehung nicht in Erscheinung treten. Ob sich solche nicht doch (z. B. bei ungesättigten Säuren) geltend machen werden, kann heute allerdings noch nicht gesagt werden.

Wie soll nun diese Beziehung zwischen der Stärke der Säuren und ihren x-Werten gedeutet werden?

Die Beantwortung dieser Frage würde offenbar sofort möglich sein, wenn man wüßte, welche Bedeutung das x der Boedecker'schen Formel haben kann. Zu dieser Erkenntnis gelangen wir nun durch die folgende Betrachtung:

Wenn die in Prozentzahlen ausgedrückte Aufnahme einer Substanz durch ein Adsorbens aus verschieden starken Lösungen die gleiche ist, dann entspricht die Verteilung derselben zwischen Lösungsmittel und Adsorbens dem Henry'schen Gesetz: $\frac{C_1}{C_2} = K$, bei welchem das x der Boedecker'schen Formel $= 1$ ist. Diese einfache Gesetzmäßigkeit trifft aber nur bei der Sorption von Säuren aus den verdünntesten Lösungen zu; bei konzentrierteren Lösungen macht sich immer eine Kraft geltend, die bei steigender Konzentration der angewendeten Sorptionslösungen die Aufnahme der gelösten Substanz durch das Adsorbens mehr oder weniger stark hemmt, wodurch eben jene Erscheinung bedingt wird, welche man Adsorption nennt. Die Prozentzahlen für die Aufnahme fallen demnach mit steigender Konzentration der Säurelösungen und es muß, um zu einem konstanten K zu gelangen, ein $x > 1$ angewendet werden. Je stärker die besagte Sorptionshemmung ist, um so mehr werden die Prozentzahlen für die Aufnahme der betreffenden Säure durch das Adsorbens auseinanderliegen und um so größer wird das x zu wählen sein, damit das K der Formel einen konstanten Wert erlangt. Es liegen also z. B. bei Salpetersäure die Prozentzahlen für die Aufnahme derselben durch Wolle weiter auseinander als bei Ameisensäure und bei dieser wieder differieren

sie stärker als bei Buttersäure.[1] Das x für Salpetersäure ist dementsprechend größer als jenes für Ameisensäure und das letztere ist größer als das x für Buttersäure.

Die Sorptionshemmung ist demnach eine Funktion des x der Boedecker'schen Formel. Ist sie nicht vorhanden, dann wird gar keine Adsorption, sondern nur »Lösung« im Adsorbens stattfinden, insofern überhaupt etwas aufgenommen wird; das x wird $= 1$ werden und die graphische Darstellung des Vorganges wird eine gerade Linie, die vom Nullpunkt ausgeht, ergeben. Wenn hingegen eine Sorptionshemmung eintritt und allmählich wächst, dann wird die Adsorption immer stärker in Erscheinung treten und die x-Werte entsprechend größer werden. Steigt die Sorptionshemmung noch mehr, dann wird schließlich die ganze Sorption (Adsorption + Lösung) ganz aufhören; die Sorptionskurve wird schließlich in eine Horizontale übergehen.

Nehmen wir nun an, es wäre bei einer (beliebig starken) Sorption das aus allen Versuchen gerechnete x im Mittel nur sehr wenig > 1, dann wird man schließen dürfen, daß in diesem Falle der größte Teil der aufgenommenen Substanz im Adsorbens »gelöst« und nur ein geringer Bruchteil desselben »adsorbiert« worden ist. Ist hingegen das x recht groß, dann wird der größte Teil der aufgenommenen Substanz »adsorbiert« und nur ein kleiner Bruchteil im Adsorbens »gelöst« sein. Die Größe des x, beziehungsweise die Form der Sorptionskurven und ihre Lage in bezug auf die Lösungslinie[2] wird uns demnach ein Bild von der Verteilung der sorbierten Substanz im Adsorbens geben: Bei einem sehr kleinen x wird die sorbierte Substanz im Adsorbens recht gleichmäßig verteilt sein, bei einem großen x hingegen wird sie in stärkerer Verdichtung um die Moleküle des Adsorbens gelagert sein.[3]

Aus den Einzelwerten der x bei ein und derselben Sorption kann man weiters auch eine ungefähre Vorstellung von dem

---

[1] Dies gilt für die Versuche mit konzentrierteren Lösungen.

[2] Es ist damit die Linie gemeint, die sich bei der graphischen Darstellung der Sorptionsversuche mit den verdünntesten Lösungen ergibt, in welchem Falle, wie schon erwähnt, der Vorgang eine »Lösung« ist.

[3] Siehe diesbezüglich auch die nächste Abhandlung.

Verlauf dieses Verdichtungsvorganges gewinnen. Es hat sich nämlich bei den Sorptionen der starken Säuren gezeigt, daß hier die Einzelwerte der x bei einer Sorption mit steigender Konzentration der Sorptionslösungen zuerst größer, dann kleiner werden. Die betreffenden Sorptionskurven zeigen dort, wo die Adsorption beginnt, eine starke Krümmung, beziehungsweise Abweichung von der Lösungslinie, während sie später gleichmäßiger verlaufen. Man kann hieraus schließen, daß in diesen Fällen beim Beginn der Adsorption, die Verdichtung relativ am stärksten eintritt. Bei den schwachen einbasischen Fettsäuren hingegen verlaufen die Sorptionskurven gleichmäßiger; es wird also hier auch die Verdichtung gleichmäßiger vor sich gehen.

Während es bisher nur möglich war, von der Verteilung eines Stoffes zwischen Lösungsmittel und Adsorbens zu sprechen, kann man also mit Hilfe der x-Werte und der Sorptionskurve auch ein Bild von der Art seiner Verteilung im Adsorbens selbst gewinnen.

Wenden wir nun die gewonnene Vorstellung auf die früher besprochene Beziehung zwischen den x-Werten der Säuren und ihrer Stärke an, so folgt, daß bei der Sorption der starken Säuren durch Wolle die Adsorption, bei jener der schwachen Säuren die Bildung einer starren Lösung relativ stärker auftritt. Je stärker eine Säure ist, um so stärker wird sie von Wolle adsorbiert.

Der lange vergeblich gesuchte, von manchen aber trotz vorhandener Widersprüche ohne weiteres angenommene Parallelismus von Adsorption und Stärke der Säuren erscheint hiermit erwiesen, sofern man die von mir gegebene Interpretation der x-Werte für richtig hält. Dieser Nachweis war früher deshalb nicht möglich, weil man nur die Größe der Gesamtaufnahme einer Säure durch Wolle, also nur die Sorption zum Vergleich mit der Stärke der betreffenden Säure heranziehen konnte. Die Sorption läuft aber, wie zum Teil schon früher[1] gezeigt worden ist, nicht parallel mit der Stärke der Säuren; die dort angegebene »Sorptionsreihe« (damals noch

[1] Monatshefte für Chemie, 1912, p. 45.

Adsorptionsreihe genannt) ist von der »Adsorptionsreihe«, die in Tabelle V angeführt worden ist, nicht unwesentlich verschieden. Diese Verschiedenheit wird aber noch viel größer, wenn man auch die erst später untersuchten aromatischen Säuren und Phosphorsäure berücksichtigt. Es erscheint jetzt auch erklärlich, daß der früher (l. c.) gemachte Versuch, eine Beziehung zwischen den in einer Lösung vorhandenen Mengen von dissoziierter Säure und dem Betrag der Sorption aus dieser Lösung zu finden, ein negatives Resultat gegeben hatte.

Aus der ermittelten Beziehung zwischen Adsorption und der Stärke der Säuren folgt unmittelbar, daß auch zwischen Adsorption und innerer Reibung jene Beziehung bestehen könnte, welche schon früher[1] vermutet worden ist; denn nach R. Reyher[2] entspricht im allgemeinen eine große Leitfähigkeit einer schwachen inneren Reibung und umgekehrt. Das Zutreffen der oben erwähnten Beziehung konnte auch schon damals für die Reihe der Mineralsäuren konstatiert werden, da ja bei diesen — mit Ausnahme der damals noch nicht berücksichtigten Phosphorsäure — Sorptionsreihe und Adsorptionsreihe identisch sind. Der Vergleich der Sorptionsreihe für die einbasischen Fettsäuren mit den entsprechenden Koeffizienten für die innere Reibung hatte aber einen auffallenden Widerspruch ergeben, der sich auch schon bei den Mineralsäuren gezeigt hätte, wenn die Sorbierbarkeit der Phosphorsäure damals schon bekannt gewesen wäre. Bei Anwendung der »Adsorptionsreihe« schwindet jeder Widerspruch, wie aus den nachstehenden Zusammenstellungen ersehen werden kann, wobei aber nur die zu einer Gruppe gehörenden Säuren miteinander verglichen werden dürfen.

Adsorptionsreihe für die Mineralsäuren:

$$HNO_3 > HBr > HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4;$$

Reihenfolge dieser Säuren in bezug auf innere Reibung:

$$HNO_3 < HBr < HCl < H_2SO_4 < H_3PO_4;$$

Adsorptionsreihe für die einbasischen Fettsäuren:

Ameisensäure > Essigsäure > Propionsäure > Buttersäure;

---

[1] L. c., 1912, p. 59.

[2] Zeitschr. f. phys. Chem., *2* (1888), 744.

Reihenfolge dieser Säuren in bezug auf innere Reibung:

Ameisensäure < Essigsäure < Propionsäure < Buttersäure.

Innerhalb ein und derselben Gruppe ist demnach die Adsorption einer Säure durch Wolle um so größer, je kleiner die innere Reibung ihrer Lösung ist.

Auch dieser Schluß fand durch die erst später gemachten Sorptionsversuche mit Benzoesäure, Salicylsäure und Phosphorsäure eine Bestätigung Es konnte im vorhinein vermutet werden, daß das x für Benzoesäure, deren Lösungen eine größere innere Reibung als jene der Salicylsäure besitzen, kleiner sein wird als das x der Salicylsäure. Wie schon oben erwähnt, ist dies tatsächlich der Fall.

Noch eine andere Folgerung kann aus der gefundenen Beziehung zwischen den x-Werten und der inneren Reibung abgeleitet werden. Da sich nämlich der Vorgang der Sorption aus Adsorption und Lösung im Adsorbens zusammensetzt, deren Verhältnis zueinander durch die Größe des x der Boedeckerschen Formel bestimmt wird, so muß auch zwischen »Lösung der Säuren im Adsorbens« und ihrer inneren Reibung eine Beziehung bestehen, und zwar die, daß sie parallel laufen müssen. Innerhalb ein und derselben Gruppe von Säuren wird daher jene, welche das kleinste x hat und mithin die größte innere Reibung besitzt, auch in relativ größter Menge von der Wollfaser bei der Sorption gelöst werden.

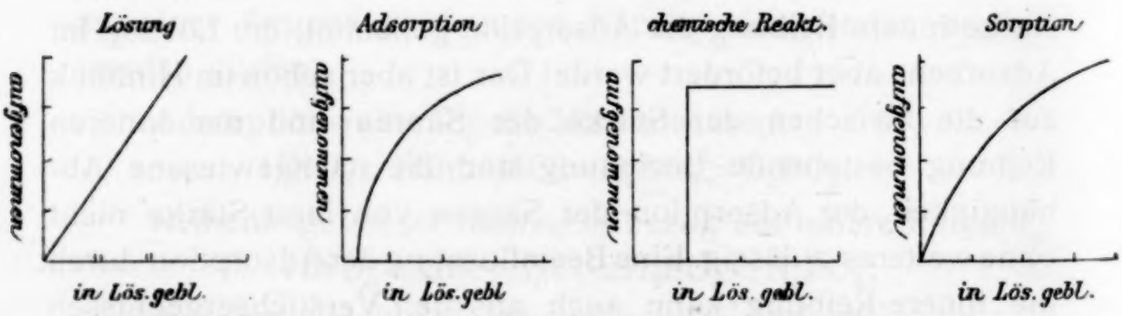
Man könnte hieraus den Schluß ziehen, daß durch eine starke innere Reibung die Adsorption gehemmt, die Lösung im Adsorbens aber befördert werde! Das ist aber schon im Hinblick auf die zwischen der Stärke der Säuren und der inneren Reibung bestehende Beziehung und die nachgewiesene Abhängigkeit der Adsorption der Säuren von ihrer Stärke nicht ohne weiteres zulässig. Eine Beeinflussung der Adsorption durch die innere Reibung kann auch aus den Versuchsergebnissen nicht entnommen werden; dagegen kann die große Sorbierbarkeit solcher Säuren, die ein verhältnismäßig kleines x besitzen, wie Phosphorsäure, Benzoesäure und Salicylsäure, doch nicht anders als durch die Annahme, daß durch eine starke

innere Reibung die »Lösung im Adsorbens« begünstigt wird, erklärt werden.

Die Ergebnisse des Experimentes führen jedenfalls zu dem Schluß, daß von zwei gleich starken Säuren diejenige von der Wollfaser in größerer Menge aufgenommen werden wird, deren Lösungen eine größere innere Reibung besitzen.

Die Stärke der Säuren und die innere Reibung ihrer Lösungen erscheinen demnach als die zwei Hauptfaktoren, von welchen der ganze Vorgang der Sorption (Lösung + Adsorption) in quantitativer wie qualitativer Hinsicht beherrscht wird.

Mit Hilfe der Erkenntnis, daß die Adsorption durch die chemische Affinität bewirkt wird, und der Annahme, daß sie in einer Verdichtung des sorbierten Stoffes besteht,[1] kann man sich eine anschauliche Vorstellung von dem allmählichen Übergang der »Lösung« zur Adsorption und von dieser zur chemischen Reaktion bilden: Die bei einer Sorption zuerst eintretende Lösung des aufgenommenen Stoffes im Adsorbens muß durch eine mechanische Kraft bewirkt werden. Denn sie tritt ja auch bei Anwendung der verdünntesten Sorptionslösungen ein, während die Adsorption sowohl wie die chemische Reaktion, welche durch die chemische Affinität bewirkt werden, erst bei einer gewissen Konzentration der Sorptionslösungen beginnen. Der Unterschied dieser Vorgänge ergibt sich am deutlichsten aus ihrer graphischen Darstellung:



[1] Die Frage, wie man sich diese Verdichtung vorzustellen habe, die hier nur teilweise besprochen worden ist, und die Frage, ob die Adsorption nicht ein chemischer Vorgang sein könnte, wird in der nächsten (fünften) Abhandlung diskutiert werden.

Es wird also, erst nachdem die Konzentration der in der Wollfaser gelösten Säure einen gewissen Betrag erreicht hat, die chemische Anziehung zwischen den Molekülen der Wollsubstanz und den aufgenommenen Säuremolekülen zur Wirkung kommen. In dem Maße, als dann die Sorption fortschreitet, wird auch diese Anziehung — die Adsorption — immer mehr in Erscheinung treten; es wird eine wachsende Verdichtung der aufgenommenen Säure um die Keratinmoleküle stattfinden und die anziehende Wirkung derselben auf die in der Sorptionslösung befindlichen Säuremoleküle wird geringer werden müssen. Es wird daher die Sorption immer kleiner werden und die Sorptionskurve wird sich immer mehr der Horizontalen nähern. Wenn schließlich die adsorbierten Säuremoleküle den Keratinmolekülen genügend nahe gekommen sind, dann wird eine chemische Reaktion eintreten können und die Sorptionskurve wird nahezu oder vielleicht ganz in eine horizontale Linie übergegangen sein. Dieser Punkt wird um so früher erreicht werden, je stärker die betreffende Sorptionskurve von der Lösungslinie abgelenkt ist, je größer also das betreffende x ist. Da nun die x-Werte mit der Stärke der Säuren parallel laufen, so ergibt sich, daß eine chemische Reaktion um so eher eintreten wird, je größer die Stärke der betreffenden Säure ist.[1] Es wird jetzt verständlich, daß auch die stärksten Säuren in den Konzentrationen, in welchen sie angewendet worden waren, noch nicht chemisch auf die Wollfaser einwirken konnten. Denn die betreffenden Sorptionskurven sind von der Horizontalen noch zu weit entfernt, die Verdichtung der sorbierten Säure ist noch nicht genügend stark gewesen. Daß aber konzentriertere Lösungen von starken Säuren die Wollfaser »angreifen«, ist allgemein bekannt. Der Verlauf der Sorptionskurven für die schwachen einbasischen Fettsäuren gestattet demnach auch die Voraussage, daß diese höchstens bei sehr starken Konzentrationen und daß noch schwächere Säuren überhaupt nicht mehr chemisch auf die Wollfaser einwirken werden.

---

[1] Es wird versucht werden, den Punkt zu finden, wo die chemische Reaktion anfängt.

Die Adsorption ist daher, wie es van Bemmelen schon lange früher ausgesprochen hatte, nur als eine Vorbereitung zur chemischen Reaktion aufzufassen, trotzdem es eine chemische Kraft ist, die sie bedingt. Es sollte daher, meiner Meinung nach, der unklare Ausdruck »Adsorptionsverbindung« fallen gelassen werden, denn sonst müßten ja auch Substanzen mit sehr geringer chemischer Affinität, wie Aceton, welches auch noch die Erscheinung der Adsorption in bezug auf Wolle zeigt,[1] imstande sein, eine Art »Verbindung« mit Wolle zu geben.

Chemisch vollkommen indifferente Substanzen werden die Erscheinung der Adsorption voraussichtlich gar nicht zeigen; wenn sie überhaupt von einem Adsorbens aufgenommen werden, dann werden sie nur eine Lösung in demselben bilden oder vielleicht nur adhärieren.

Sollte sich dies bewahrheiten, dann würde man mit Hilfe der Adsorption imstande sein, Bestimmungen der chemischen Affinität vorzunehmen. Solche Bestimmungen würden natürlich nur Relativzahlen ergeben.

Die hier entwickelten Anschauungen gelten natürlich in erster Linie für den Fall der Sorption von Säuren durch Wolle. In anderen Fällen wird namentlich auch die Natur des Adsorbens von Einfluß sein; es wird vor allem darauf ankommen, ob sich dieses kationisch oder anionisch verhält. Bei der Anwendung von Farbstoffen wird man weiters zu berücksichtigen haben, daß hier auch die Adhäsion eine Rolle spielen kann.[2]

Die ermittelte »Adsorptionsreihe« erlaubt es nun auch, die Beziehungen zwischen Adsorption und den anderen Eigenschaften der Säuren aufzusuchen, während früher solche Vergleiche nur mit den Werten für die Gesamtaufnahme gemacht werden konnten.

Es hatte sich damals[3] ergeben, daß eine Parallelität zwischen Sorption und der Oberflächenspannung der wässerigen Säurelösungen gegen Luft vorhanden ist, und es erschien

---

[1] Auch hierüber wird Herr Dietl später selbst berichten.

[2] Siehe die nächste Abhandlung.

[3] Monatshefte für Chemie, 1912, p. 53.

möglich, daß die konstatierten Abweichungen durch die gleichzeitige Wirkung irgendeiner anderen Eigenschaft der betreffenden Säure bedingt wären. Vergleicht man nun die »Adsorptionsreihe« der Säuren mit den J. Traube'schen Reihen für die Oberflächenspannungserniedrigung, so ergibt sich tatsächlich Parallelität bei den vier starken Mineralsäuren. Eine stärkere Oberflächenspannungserniedrigung würde demnach eine stärkere Adsorption bewirken! Bei der Reihe der einbasischen Fettsäuren führt aber dieser Vergleich zu der entgegengesetzten Schlußfolgerung, denn die Traube'sche Reihe für die Oberflächenspannungserniedrigung dieser Säuren lautet:

Buttersäure > Propionsäure > Essigsäure > Ameisensäure.

Gegen die obige Schlußfolgerung spricht ferner, wie schon früher[1] betont worden ist, die Tatsache, daß die starken Mineralsäuren, welche die Oberflächenspannung von Wasser wenig herabsetzen, doch unvergleichlich stärker adsorbiert werden als die schwachen einbasischen Fettsäuren, welche die Oberflächenspannung des Wassers stärker erniedrigen. Eine Beziehung zwischen Adsorption und der genannten Oberflächenspannungserniedrigung ist demnach entweder gar nicht vorhanden oder doch nur von nebensächlicher Bedeutung.

Die teilweise Parallelität von »Sorption« und Oberflächenspannungserniedrigung wird vielleicht durch andere Eigenschaften der Säuren bedingt, welche sich ja häufig in gleicher Reihenfolge abstufen. Man darf überhaupt nie außer acht lassen, daß mit der bloßen Konstatierung, daß Sorption oder Adsorption und bestimmte Eigenschaften der sorbierten Stoffe eine Parallelität aufweisen, noch nicht erwiesen ist, daß der Verlauf dieser Vorgänge gerade von dieser Eigenschaft beeinflußt sein muß. Im allgemeinen werden wohl immer mehrere bestimmte Eigenschaften eines Stoffes von Einfluß auf seine Sorbier- und Adsorbierbarkeit sein. Welche derselben aber eine maßgebende Rolle spielen, wird von Fall zu Fall und nur mit Vorsicht zu bestimmen sein. So wird z. B. die quellungsbefördernde Eigen-

[1] L. c., p. 55.

schaft der Säuren bei Fasern von Wichtigkeit, bei Anwendung von Kohle als Adsorbens aber ohne Bedeutung sein. Es kann aber heute schon gesagt werden, daß bei der Adsorption die zwischen dem betreffenden Stoff und dem angewendeten Adsorbens bestehende chemische Affinität die Hauptrolle spielt.

Was die bereits früher diskutierten Beziehungen zwischen Sorption und den anderen Eigenschaften der Säuren betrifft, so gilt das dort Gesagte nunmehr auch für die Adsorption, da hierbei nur die starken Mineralsäuren in Betracht gezogen werden konnten, bei welchen Sorptionsreihe und Adsorptionsreihe identisch sind. Ob diese Beziehungen eine allgemeine Gültigkeit haben, kann heute noch nicht gesagt werden.

Schließlich wäre noch mitzuteilen, daß mit Hilfe von in der Literatur gefundenen Angaben interessante Beziehungen zwischen Adsorption und physiologischen Vorgängen konstatiert werden konnten. Die Wirkung von Säuren auf Bazillen ergibt nämlich nach Th. Paul und B. Krönig sowie Th. Paul, G. Bierstein und A. Reuß[1] die Reihe:

Salpetersäure>Bromwasserstoffsäure.....>Salzsäure>Oxalsäure>Schwefelsäure>Phosphorsäure>Ameisensäure>Essigsäure>Buttersäure,

welche mit der Adsorptionsreihe der Säuren für Wolle bis auf Oxalsäure[2] vollkommen übereinstimmt! Der schon von J. Traube[3] vermutete Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und Giftwirkung erhält mithin eine experimentelle Stütze. Die Parallelität beider Erscheinungen wird noch vollkommener durch die Konstatierung von Fr. Croner,[4] daß die Wirkung eines Desinfektionsmittels bei niedriger Temperatur größer ist als bei höherer Temperatur. Denn bekanntlich ist — allerdings nur für die Sorption — in verschiedenen Fällen, so auch für

---

[1] Zitiert nach J. Traube, Kolloidchem. Beihefte, Bd. III (1912), p. 267.

[2] Oxalsäure kommt nur in der Sorptionsreihe, nicht aber in der Adsorptionsreihe vor Schwefelsäure zu stehen.

[3] L. c., p. 306, 307.

[4] Beitrag zur Theorie der Desinfektion, C. B., 1912, I, p. 2052.

den Fall Säuren—Wolle,[1] gefunden worden, daß diese bei niedriger Temperatur stärker ist als bei höherer.

Endlich sei noch erwähnt, daß auch die von J. Traube aufgestellte Reihe der Säuren, geordnet nach ihrer hämolytischen Wirkung:[2]

Buttersäure > Essigsäure > Schwefelsäure > Salzsäure > > Salpetersäure

mit der Adsorptionsreihe der Säuren für Wolle vollkommen übereinstimmt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1911, p. 670.

[2] L. c., p. 295.

Studien über Adsorption in Lösungen.

V. Abhandlung:

Lösung, Adsorption, chemische Verbindung, Adhäsion

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1913.)

Das Studium der Sorption von Säuren durch Wolle hat zu einer Erklärung dieses Vorganges geführt, gegen welche verschiedene Einwände gemacht werden könnten. Man könnte einerseits die physikalische Auffassung der Sorption als nicht genügend begründet betrachten und andrerseits den Einwurf machen, daß die gegebene Erklärung in anderen Fällen, namentlich bei manchen Färbungen oder bei Sorptionen mit Kohle als Adsorbens, nicht befriedigend wäre. Es sollen daher im folgenden die Gründe, welche zu einer physikalischen Auffassung der Sorption gedrängt haben, näher erörtert und eine präzise Definition für den Vorgang der Sorption und Adsorption gegeben werden.

Was zunächst den Vorgang der »Lösung« eines Stoffes im Adsorbens anbelangt, so kann man denselben entweder rein physikalisch auffassen oder man kann die Annahme machen, daß sich zunächst eine chemische Verbindung des sorbierten Stoffes mit einem kleinen Anteil des Adsorbens bildet, die sich in dem letzteren vollkommen gleichmäßig verteilt. Es würde dann im letzteren Falle bei weiter gehender Sorption auch eine

weitere Bildung dieser chemischen Verbindung stattfinden müssen und es wäre daher auch die Adsorption und mithin die ganze Sorption im wesentlichen ein chemischer Vorgang.

Gegen diese Auffassung lassen sich folgende Gründe anführen:

Zunächst sei daran erinnert, daß die Bildung einer chemischen Verbindung einen anderen Verlauf zeigt als eine Sorption, wie aus den Figuren 1 und 2 deutlich ersehen werden kann. Als Beispiel hierfür sei die Bildung von Diphenylaminpikrat[1] und die von Naphthalinpikrat[2] angeführt. Hieraus allein ergibt sich schon, daß eine Sorption nicht ohneweiters als ein chemischer Vorgang aufgefaßt werden kann; denn die chemische Affinität könnte es nicht bewirken, daß selbst so schwache

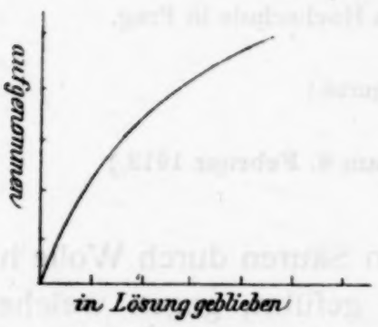


Fig. 1. Sorption.

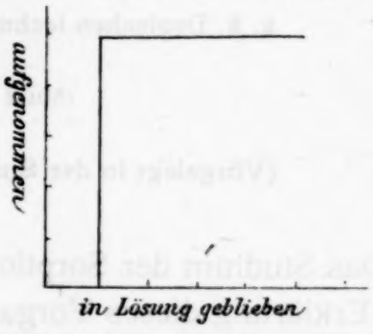


Fig. 2. Chemischer Vorgang.

Säuren, wie Buttersäure, schon aus den verdünntesten Lösungen von Wolle aufgenommen werden. Die chemische Auffassung der Sorption ist aber auch nicht imstande, die Tatsache zu erklären, daß die Buttersäure stärker als Essigsäure und Phosphorsäure stärker als die anderen starken Mineralsäuren sorbiert wird, während die physikalische Auffassung dieses Vorgangs eine Erklärung hierfür zu geben vermag.[3]

Die meisten Anhänger der chemischen Auffassung der Sorption stellen sich übrigens diese Reaktion etwas anders vor, indem sie annehmen, daß hierbei mehr oder weniger leicht hydrolysierbare salzartige Verbindungen gebildet werden. Nach dieser Auffassung könnte beim Lösungsvorgang, also im Anfange

[1] J. Walker und J. Appleyard, Journ. of the Chem. Soc., 1896, p. 1334.
[2] Georgievics, Monatshefte für Chemie, 1911, p. 323.
[3] Siehe die vorige Abhandlung.

der Sorption, eine chemische Verbindung überhaupt nicht entstehen, sie würde hydrolysiert werden müssen und es würde der sorbierte Stoff als solcher zunächst eine starre Lösung im Adsorbens bilden und erst später, beim Eintritt der Adsorption, könnte die Bildung der chemischen Verbindung stattfinden. Bei steigender Konzentration der zur Sorption angewendeten Säurelösungen sollte demnach die Hydrolyse der gedachten chemischen Verbindung zurückgedrängt werden; die Bildung dieser Verbindung müßte also begünstigt, nicht aber gehemmt werden, wie es tatsächlich geschieht!

Auch hier versagt demnach die chemische Theorie, während nach der physikalischen Auffassung der Sorption die genannte Hemmung, welche das charakteristischeste Merkmal der Adsorption bildet, notwendigerweise eintreten muß.

Ein weiteres Argument, das gegen die chemische Auffassung der Sorption spricht, ist folgendes: Der basische Charakter der Wollsubstanz ist jedenfalls recht schwach und es würden daher auch die Verbindungen derselben mit den schwachen einbasischen Fettsäuren recht lose sein müssen. Aceton, das keinen Säurecharakter mehr besitzt, sollte daher von Wolle nicht mehr sorbiert werden können! Es geschieht dies aber doch und die graphische Darstellung des Vorgangs zeigt, daß derselbe von der Sorption der Säuren durch Wolle nicht wesentlich verschieden ist.

Gegen die Annahme einer in diesem speziellen Falle (Wolle und verdünnte Säuren) stattfindenden unmittelbaren Salzbildung spricht auch, wie P. D. Zacharias wiederholt betont hat, der chemische Charakter der Proteinsubstanzen. Sie sind recht reaktionsträge; wenn sie aber einmal zu reagieren anfangen, dann tritt auch schon ein Zerfall ihres komplizierten Moleküls ein. Der Beweis, daß Proteinsubstanzen Salze zu geben vermögen, ist auch bisher noch nicht erbracht worden. Es müßte also einer Salzbildung die Zersetzung der Wollsubstanz vorausgehen.[1]

Daß übrigens auch bei Sorptionen aus verdünnten Lösungen chemische Reaktionen stattfinden können, habe ich

[1] Daß eine solche bei den gemachten Versuchen nicht eintritt, ist früher (Monatshefte für Chemie, 1911, p. 671) gezeigt worden.

selbst in dem Falle Pikrinsäure—Seide[1] nachgewiesen. Gerade dieser Fall hat aber auch gezeigt, daß eine solche Abweichung von dem gewöhnlichen Verlauf der Sorptionen durch die Form der Sorptionskurve leicht zu erkennen ist. Wenn diese aber normal verläuft, dann ist man nicht berechtigt, von dem Stattfinden einer chemischen Reaktion zu sprechen.

Die Vorgänge der Lösung eines Stoffes im Adsorbens und seine Adsorption durch dasselbe aus verdünnten Lösungen werden daher physikalisch aufzufassen sein. Die chemische Auffassung vermag keine Erklärung der Sorption zu geben und sie ist auch tatsächlich bisher nicht imstande gewesen, die Erforschung dieses Problems zu fördern. Daß bei Anwendung konzentrierter Lösungen eine chemische Reaktion stattfinden kann und in dem Falle: Wolle—Säuren auch tatsächlich stattfindet, ist schon in der vorhergehenden Abhandlung gesagt worden.

Die heute herrschende Anschauung über die Adsorption besteht in der Annahme einer Verdichtung des adsorbierten Stoffes an der Oberfläche des als Adsorbens wirkenden Körpers, wobei unentschieden gelassen wird, ob man sich diese Verdichtung nur an der inneren Seite des Adsorbens oder auf beiden Seiten seiner Oberfläche zu denken hat. Eine Prüfung dieser Annahme auf ihre Zulässigkeit konnte bisher nicht gemacht werden, weil die ganze Erscheinung der Sorption weder in ihrem Verlauf noch in bezug auf ihre Ursachen genügend studiert war. Dieselbe ist aber, wie wir sehen werden, nicht befriedigend und sie führt auch häufig zu einer Verwechslung von Adsorption und Adhäsion, die man doch als verschiedene Vorgänge zu betrachten hat.

Unklar ist hierbei zunächst, was man sich unter »Oberfläche« zu denken hat. Der Färbereitechniker versteht darunter die Flächen, von welchen die einzelnen Gespinstfasern begrenzt sind, und es ist auch sicher, daß diese beim Färbeprozeß eine wichtige Rolle spielen. Betrachtet man nämlich den Querschnitt von gefärbten Wollfasern, so sieht man in manchen Fällen eine starke

[1] Monatshefte für Chemie, 1911, p. 1075. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Fall nur bei einer durch den Waschprozeß mit Säuren angegriffenen Seide vorkommt.

Färbung der genannten Oberfläche, die sich gegen das Innere der Faser zu allmählich abstuft. In anderen Fällen erscheint nur diese Oberfläche gefärbt, das Innere der Fasern ist ganz farblos. Und doch sind auch im Innern der Wollfasern Elementarteilchen, die Fibrillen enthalten, welche Oberflächen besitzen! Manchmal werden nicht einmal die Oberflächen aller Fasern, sondern nur jene gefärbt, welche an der Oberfläche des Gewebes liegen. Dies kommt z. B. bei Tuchen vor, die mit Cochenille und Zinnbeize »auf einem Wasser« gefärbt worden sind. Durchschneidet man ein solches Tuch, so zeigt es den »weißen Schnitt«, d. h. es erscheint nur seine Oberfläche gefärbt.

In allen diesen Fällen handelt es sich um eine mehr oder weniger starke Diffusionshemmung; die Färbung ist in solchen Fällen im wesentlichen eine Adhäsionserscheinung und der Vorgang, welcher Sorption genannt wird, tritt in den Hintergrund. Hierher gehören auch die Färbungen mit Suspensionen und wahrscheinlich auch die mit kolloidalen Lösungen von Indigo (R. Möhlau) und Metallsulfiden (W. Biltz). Man wird demnach solche Vorgänge, die sich nur oder fast nur an der Oberfläche eines Adsorbens abspielen, nicht mehr als Sorption oder Adsorption, sondern als Adhäsion zu bezeichnen haben. Wie nahe verwandt diese Vorgänge sind und wie leicht sie miteinander kombiniert auftreten können, möge aus dem folgenden Beispiel ersehen werden: Es ist bekannt, daß manche Farbstoffe bei langsamem vorsichtigem Färben die Fasern gut durchfärben; färbt man aber rasch, so sitzt die entstandene Färbung nur oberflächlich; sie zeigt die Erscheinung des Abfärbens oder Abrußens. Dieses Beispiel zeigt uns auch recht deutlich, wie unbefriedigend die Annahme von Oberflächenkräften als Ursache der Adsorption ist. Diese Annahme würde, auf den geschilderten Fall angewendet, zu dem Schlusse nötigen, daß die angenommenen Oberflächenkräfte nur bei raschem, nicht aber aber bei langsamem Färben zur Wirkung kommen!

Auch bei Anwendung von Kohle als Adsorbens wird die Größe der freiliegenden Oberflächen die Sorption im günstigen Sinne beeinflussen und es wird daher auch eine Zerkleinerung der Kohle eine größere Sorptionsfähigkeit derselben zur Folge

haben. Freiliegende Oberflächen wirken eben sicher, während die im Innern des Adsorbens liegenden Moleküle durch eine Diffussionshemmung in ihrer Sorptionsfähigkeit gehindert werden können.

Man wird daher in allen diesen Fällen, wo die Möglichkeit einer Sorptionshemmung vorhanden ist, aus der Beförderung der Sorption durch Vergrößerung der Oberfläche des Adsorbens nicht ohneweiters auf eine stärkere Anziehungskraft der an der Oberfläche des Adsorbens liegenden Moleküle schließen dürfen.

Wenn man aber gut genetzte Fasern im losem Zustand oder in Form eines lose gedrehten Garnes und molekulardispers gelöste Stoffe, wie Mineralsäuren und Fettsäuren, aufeinander wirken läßt, dann wird wohl eine vollständige Durchdringung des Adsorbens eintreten und man wird annehmen dürfen, daß alle Moleküle des letzteren in die Lage kommen werden, ihre anziehende Wirkung auf den sorbierten Stoff auszuüben.

Das ist also ein Fall, wo die Erscheinung der Sorption recht vollkommen stattfinden kann, und hier werden wir zu prüfen haben, ob die gegenwärtig übliche Annahme, daß die an den Oberflächen des Adsorbens liegenden Moleküle eine größere Anziehungskraft besitzen als die im Innern liegenden, berechtigt ist.

Betrachten wir nun den in diesem Fall stattfindenden Vorgang, so sehen wir, daß am Anfange der Sorption eine stärkere Anziehung der Säuremoleküle von den an den Oberflächen der Wollfasern gelegenen Keratinmolekülen nicht vorhanden sein kann, da ja zuerst eine starre Lösung, eine homogene Verteilung der Säure in der Wollfaser stattfindet. Wenn man demnach an der üblichen Auffassung der Adsorption festhalten will, so muß man annehmen, daß erst später, beim Eintritt der eigentlichen Adsorption, die größere Anziehungskraft der Oberflächenmoleküle des Adsorbens zur Geltung kommt. Da aber, wie in der letzten Abhandlung gezeigt worden ist, die Adsorption durch die chemische Affinität bewirkt wird, so würde man die Annahme zu machen haben, daß die hier zur Wirkung

kommende chemische Affinität der Oberflächenmoleküle größer ist als jene der im Innern des Adsorbens liegenden Moleküle!

Für eine solche Annahme liegt aber wohl kein Grund vor und man gelangt daher zu der Vorstellung, daß sämtliche Moleküle des Adsorbens die gleiche Anziehungskraft besitzen. Der Vorgang der Sorption würde sich demnach in folgender Weise abspielen: Die in Wasser gelöste Säure diffundiert in die Wollfaser und verteilt sich in derselben zunächst ganz gleichmäßig. Später treten weitere Anteile an, die Konzentration des sorbierten Stoffes im Adsorbens wird größer, es macht sich die chemische Anziehungskraft der Moleküle des Adsorbens geltend und die Adsorption, bestehend in einer allmählich wachsenden Verdichtung des sorbierten Stoffes um die einzelnen Moleküle (oder Molekülaggregate) des Adsorbens, also auch um die, welche im Innern liegen, tritt in Erscheinung. In dem Maße, als dies stattfindet, wird die von den Molekülen des Adsorbens auf die in der Sorptionslösung enthaltenen Moleküle ausgeübte Anziehung geringer werden und es muß daher eine Sorptionshemmung, das charakteristische Kennzeichen der Adsorption, eintreten.

Es sei nochmals betont, daß die Sorption in der hier definierten Form in erster Linie bei Anwendung eines quellbaren Adsorbens und bei möglichst vollständigem Ausschluß einer Diffusionshemmung einerseits, bei Anwendung von molekulardispers gelösten Stoffen andrerseits stattfinden wird. In anderen Fällen, wie bei den oben angeführten Beispielen, wird man mit einer mehr oder weniger starken Diffusionshemmung zu rechnen haben, wodurch die Sorption zurückgedrängt und ein zweiter Vorgang, die Adhäsion, zur Geltung gelangt.

Die Erscheinungen, die man bisher unter dem Namen Adsorption zusammengefaßt hat, können daher sehr verschieden voneinander sein; man hat es eben hier mit Vorgängen zu tun, bei welchen Sorption und Adhäsion in sehr wechselndem Umfange miteinander kombiniert oder auch für sich allein auftreten können.

Über das β-Nitropyridin und einige seiner Reduktionsprodukte

von

Franz Friedl.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1913.)

Kürzlich[1] wurde von mir die bemerkenswerte Tatsache mitgeteilt, daß die Nitrierung des Pyridins durch Salpetersäure bei hohen Temperaturen möglich ist, es wurde ferner gezeigt, daß beträchtliche Mengen von Nitropyridin entstehen, wenn Kaliumnitrat in ein erhitztes Gemisch von Pyridin und Schwefelsäure vorsichtig eingetragen wird. Ich war seither bestrebt, diese Methode, der einige Mängel anhafteten und die Darstellung größerer Mengen von Nitropyridin mühevoll gestalteten, zu verbessern und speziell das Eintragen von Salpeter auf eine einfachere Art zu bewerkstelligen. Als zweckmäßig erwies es sich, den Salpeter in hochkonzentrierter Salpetersäure zu lösen und diese Lösung auf das Gemisch von Pyridin und Schwefelsäure tropfen zu lassen. Mit Hilfe dieser Arbeitsweise, welche einen regelmäßigen Zusatz des Nitrierungsgemisches ermöglichte, konnten jene Bedingungen leicht festgestellt werden, die zu den besten Ausbeuten führten. Nachdem nunmehr die Möglichkeit gegeben war, größere Mengen von Nitropyridin leicht darzustellen, habe ich das Studium der Eigenschaften dieser interessanten Verbindungen weiter fortgeführt.

---

[1] Ber., *45*, 482 (1912).

In meiner ersten Arbeit[1] konnte gezeigt werden, daß Nitropyridin durch energische Reduktionsmittel in saurer Lösung quantitativ in β-Aminopyridin übergeführt wird, wodurch ein einwandfreier Beweis für die Stellung der Nitrogruppe im Pyridinkern erbracht werden konnte. Diese Analogie des Nitropyridins mit den Nitroverbindungen der Benzolreihe ließ es möglich erscheinen, durch Anwendung alkalischer Mittel partielle Reduktion unter Zusammentritt zweier Moleküle der Nitroverbindung zu erzielen. Tatsächlich gelang es durch zweckmäßige Wahl der reduzierenden Agenzien, Azoxy-, Azo- und Hydrazopyridin darzustellen.[2] Das erste Reduktionsprodukt, welches isoliert wurde, war Azoxypyridin, welches durch Einwirken von arseniger Säure nahezu quantitativ aus Nitropyridin erhalten werden konnte. Der Azoxykörper läßt sich durch alkoholische Kalilauge und Zinkstaub vollständig zu Azopyridin reduzieren und dieses geht bei Behandlung mit wässeriger Kalilösung und Zinkstaub in Hydrazopyridin über. Versuche, den Hydrazokörper weiter zu reduzieren, blieben erfolglos, dagegen konnte er leicht in alkalischer, speziell in alkoholischer Lösung zum Azokörper oxydiert werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung von β-Nitropyridin.

In einem 500 cm^3 Fraktionier-Schottkolben werden 20 g reinstes wasserfreies Pyridin mit 40 g 100prozentiger Schwefelsäure versetzt. Auf dieses Gemisch, das im Ölbad auf 290 bis 300° erhitzt wird, läßt man eine Lösung[3] von 40 g Kaliumnitrat in 80 g Salpetersäure (spez. Gew. 1·5) in sehr kleinen Tropfen vollkommen regelmäßig im Verlauf von $2^1/_2$ bis 3 Stunden einwirken. Den Zulauf des Nitrierungsgemisches kann man in

[1] Ber., *45*, 482 (1912).

[2] Das Arbeiten mit dem Azoxy- und Azopyridin verursacht ganz analog dem Azobenzol heftig brennende Hautausschläge.

[3] Die Löslichkeit des Salpeters in konzentrierter Salpetersäure ist eine außerordentlich große. Wie Gruschoff, Ber. *37*, 1481 (1904), zeigte, beruht diese Löslichkeit auf der Bildung von sauren Salzen.

vorteilhafter Weise durch einen Trichter mit ausgezogener Capillare erfolgen lassen, wobei man Sorge tragen muß, daß sich diese nicht verstopft, was durch etwas vorgelegte Glaswolle leicht zu vermeiden ist. Außerdem ist für eine gute Kühlung der Vorlage zu sorgen, da jeder einfallende Tropfen des Nitrierungsgemisches eine heftige Reaktion auslöst und leicht Verluste entstehen können. Nach Beendigung des Zulaufes der Salpetersäure bleibt beim Erkalten im Kolben ein Kuchen von Kaliumbisulfat, der neben geringen Mengen von Nitropyridin und Pyridin Substanzen enthält, auf die im Anhang zurückgekommen wird. Das Destillat besteht der Hauptsache nach aus einer salpetersauren Lösung von Pyridin und Nitropyridin, welche nach dem Versetzen mit Natriumcarbonat im Überschuß und etwas Lauge ausgeäthert wird. Durch Lauge wird die vorher gelb gefärbte sodaalkalische Lösung intensiv rot, welche Färbung nach einiger Zeit verblaßt. Nach dem Ausäthern wird der Äther und das Pyridin abdestilliert; der ölige rotbraune Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit. Beim Abdestillieren des Äthers und des überschüssigen Pyridins treten infolge der leichten Flüchtigkeit des Nitropyridins unvermeidliche Verluste auf. Die Ausbeute beträgt 4 *g*. Die Reinigung erfolgt zweckmäßig über das Nitrat, welches sehr leicht und ohne Verluste aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Das Nitropyridin bildet rein weiße lange Nadeln, die bei 41° schmelzen und bei 216° (unk.) sieden. Es läßt sich mit Wasserdampf destillieren und ist auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. Die vollkommen reine Substanz besitzt einen nur ganz schwachen nicht unangenehmen Geruch, während das vollkommen pyridinfreie Rohprodukt einen ziemlich intensiven Geruch, herrührend von einer Verunreinigung, besitzt. In gleicher Weise wie der freien Base kommt auch ihren Salzen eine außerordentliche Krystallisationsfähigkeit zu.

Es wurden dargestellt neben dem schon früher analysierten Nitrat das Chlorhydrat, Sulfat, Gold- und Platinsalz und das Silberdoppelsalz.

Das Chlorhydrat wird erhalten aus der alkoholischen Lösung von Nitropyridin und alkoholischer Salzsäure. Es bildet fettig glänzende, weiße Krystallblättchen und schmilzt bei 154°.

0·1505 *g* Substanz verbrauchten 9·5 *cm*³ $^n/_{10}$ NaOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N_2O_2.HCl$
HCl	23·04	22·75

Das Sulfat wird erhalten beim Eindunsten einer schwefelsaueren Lösung von Nitropyridin im Vakuum, es ist krystallinisch und sehr hygroskopisch.

0·1300 *g* verbrauchten 11·3 *cm*³ $^n/_{10}$ NaOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N_2O_2.H_2SO_4$
H_2SO_4.....	42·60	44·14

Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Nitropyridin mit Goldchlorid in der Wärme krystallisiert beim Erkalten nach einigem Stehen in büschelförmig angeordneten langen zitronengelben Nadeln das Goldsalz aus und schmilzt bei 140°.

0·2415 *g* Substanz lieferten 0·1021 *g* Au.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_4N_2O_2.HCl)\,AuCl_3$
Au	42·28	42·48

Das Platinsalz entsteht beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Nitropyridin mit Platinchlorid. Es bildet rein gelbe, glänzende breite Krystallnadeln, die bei 254° sich zu zersetzen beginnen.

0·2195 *g* Substanz lieferten 0·0650 *g* Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_4N_2O_2HCl)_2PtCl_4$
Pt.....	29·62	29·61

Silberdoppelsalz: Eine alkoholische Lösung von 2 Mol Nitropyridin versetzt man mit einer wässerigen Lösung von 1 Mol $AgNO_3$. Das ausfallende Salz bringt man durch Erwärmen in Lösung und läßt langsam erkalten. Das Salz krystallisiert in rein weißen, glänzenden langen Nadeln und schmilzt bei 175 bis 176°.

0·4012 *g* Substanz lieferten 0·1355 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_4N_2O_2)_2.AgNO_3$
Ag	25·49	25·83

Azoxypyridin.

5 *g* Nitropyridin (2 Mol) werden mit einer Lösung von 6 *g* arseniger Säure (1 Mol) und 8 *g* Ätznatron (9 Mol) in 80 cm^3 Wasser durch 1 Stunde lebhaft am Rückflußkühler unter häufigem Schütteln gekocht. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich rötlich. Nach Beendigung der Reaktion erstarrt das am Boden befindliche Öl, außerdem scheiden sich aus der Reaktionsflüssigkeit lange Krystallnadeln vom Azoxykörper aus. Nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser wird aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Mit Äther kann man noch den Rest aus der alkalischen Mutterlauge extrahieren. Ausbeute 90%. Beim langsamen Erkalten der wässerigen Lösung scheiden sich prachtvolle seidenglänzende Nadeln ab, die bei 130 bis 131° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Die Reduktion mit arseniger Säure ergab die besten Resultate, während Natriummethylat eine weiter gehende Reduktion bewirkt und zu einem Gemisch von Körpern führt, aus denen wohl der Azoxykörper isoliert werden konnte, aber nie in jener Reinheit wie bei der Einwirkung von arseniger Säure.

Das Azoxypyridin ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Wasser, Ligroin, Äther.

0·1916 *g* Substanz lieferten 0·4188 *g* CO_2 und 0·0677 *g* H_2O.
0·1890 *g* Substanz lieferten 46 *cm*³ N bei 18° und 755 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_4N_2)_2O$
C	59·62	60
H	3·95	4
N	27·99	28

Azopyridin.

5 *g* Azoxypyridin werden in 60 *cm*³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 2 *g* Natron in 4 *cm*³ Wasser und 6 *g* Zinkstaub am Rückfluß gekocht. Nach ungefähr einer halben Stunde wird vom Zinkstaub die intensiv rotbraune Lösung abfiltriert und mit 100 *cm*³ Wasser versetzt. Nach Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade läßt man langsam erkalten, wobei sich der Azokörper in Nadeln abscheidet. Ausbeute nahezu theoretisch. Aus viel Wasser umkrystallisiert, bildet er orangerote Nadeln, die bei 142° eine rotbraune Schmelze liefern. Die Reduktion vom Azoxykörper mittels Eisenfeile führte wohl zum Azokörper, doch konnte er nicht frei von einer kleinen Menge Azoxypyridin erhalten werden, auch treten bei der Destillation zu große Verluste auf, welche bei der Reduktion in alkalischer Lösung mit Zinkstaub vermieden werden.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Äther, schwer in Wasser und Ligroin.

0·2010 *g* Substanz lieferten 0·4783 *g* CO_2 und 0·0802 *g* H_2O.
0·0945 *g* Substanz lieferten 25·7 *cm*³ N bei 21° und 743 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8N_4$
C	64·89	65·22
H	4·46	4·35
N	30·46	30·44

Hydrazopyridin.

3 *g* Azopyridin werden in 40 *cm*³ Alkohol gelöst, zur heißen Lösung 40 *cm*³ $^2/_n$ NaOH zugefügt, hierauf 5 *g* Zinkstaub und unter Durchleiten von Wasserstoff, um den Luftsauerstoff abzuhalten, gekocht. Nach ungefähr 20 Minuten tritt Entfärbung ein, gleichzeitig destilliert man einen großen Teil des Alkohols ab. Man läßt nun unter ununterbrochenem Durchleiten von Wasserstoff erkalten, kühlt den Kolbeninhalt noch mit Eis, saugt nach 2 Stunden rasch den ausgeschiedenen Hyrazokörper mit dem Zinkstaub ab, wäscht wiederholt mit kaltem Wasser, um das freie Alkali zu entfernen. Der Rückstand wird in einen Kolben gebracht, mit 40 *cm*³ Alkohol übergossen und unter Durchleiten von Wasserstoff zum Sieden erhitzt, vom Zinkstaub abgesaugt und in einer Wasserstoffatmosphäre eingedunstet. Aus der ganz schwach gelb gefärbten Lösung scheiden sich dann langsam derbe, vollkommen farblose Nadeln vom Hydrazopyridin ab, die sich bei 190° rötlich verfärben und bei 202° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 80%. Einmal rein ist der Hydrazokörper sehr beständig. Bei Gegenwart von Alkali wird er bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze rasch zu Azopyridin oxydiert. Er ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, nahezu unlöslich in Äther, Ligroin, Wasser.

0·1944 *g* Substanz lieferten 0·4591 *g* CO_2 und 0·0955 *g* H_2O.

0·1008 *g* Substanz lieferten 27·4 *cm*³ N bei 19° und 735·5 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4$
C	64·40	64·52
H	5·49	5·38
N	30·35	30·10

Anhang.

Es mögen hier kurz einige Versuche angeführt werden, bei denen eine Nitrierung des Pyridins ohne Salpeter beobachtet wurde.

Kocht man Pyridin mit nur ganz wenig überschüssiger hochkonzentrierter HNO_3 durch 24 Stunden, so läßt sich das Entstehen geringer Mengen von Nitropyridin konstatieren.

Werden Salpetersäuredämpfe durch siedendes Pyridinnitrat geleitet, wobei viel Pyridin in die Vorlage destilliert und dadurch der Reaktion entzogen wird, so tritt eine teilweise Nitrierung ein. Bei einem derartigen Versuche wurden aus 50 *g* Pyridinnitrat 2 *g* eines Basengemisches isoliert, welches in vier feste krystallisierte Körper zerlegt werden konnte, von denen einer Nitropyridin war, während die anderen drei Körper folgende Schmelzpunkte zeigten: 80°, 120° und 258°. Der höchstschmelzende Körper bildete gelbe Blättchen, die sich in Lauge mit tiefgelber Farbe lösten. Ähnliche Resultate wurden erzielt beim Einleiten von Stickoxyden in siedendes Pyridinnitrat. Die isolierten Mengen waren alle zu gering, um sie reinigen und analysieren zu können.

Verwendet man an Stelle des flüchtigen Pyridinnitrates das gegen Temperatur viel beständigere Pyridinsulfat, so entsteht ebenfalls Nitropyridin in Ausbeuten von 1 bis 2%, jedoch der größte Teil des Reaktionsproduktes besteht aus anderen Substanzen basischer Natur. Dieses Reaktionsprodukt, welches in seinem Verhalten ganz ähnlich ist jener Substanz, die bei der Nitrierung mit Salpeter in dem Reaktionskolben zurückbleibt, stellt ein gelbes Öl dar, das bei 240 bis 300° übergeht und ein aus Wasser oder Alkohol in kleinen warzenförmigen Gebilden krystallisierendes Nitrat vom Schmelzpunkt 230° liefert. Aus der wässerigen Lösung des Öles kann man mit Pikrinsäure, Mercurisalzen und $AgNO_3$ das Öl nahezu vollständig ausfällen. Durch fraktionierte Fällung mit $AgNO_3$ gelingt es, eine aus Wasser in wollig verfilzten Nadeln krystallisierende Base zu isolieren, deren höchst erreichter Schmelzpunkt bei 110° liegt und deren Nitrat bei 245° schmilzt. Die Substanz ist gegen Oxydation und Reduktions-

mittel sehr resistent und läßt sich außerordentlich schwer verbrennen. Die gefundenen Tatsachen erinnern an eine Arbeit von Spencer,[1] welcher nach Behandeln von Pyridin mit Stickoxyden und Aufarbeiten des Reaktionsproduktes neben viel unverändertem Pyridin eine feste Substanz isolierte, die nach seinen Angaben ein polymerisiertes Nitropyridin sein könnte. Wieweit eine derartige Auffassung bezüglich des Öles zutrifft, dürften die weiteren Untersuchungen lehren.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Kirpal für die liebenswürdige Gewährung der Arbeitsgelegenheit sowie für seine freundlichen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

[1] Proc. of the chem. Soc. XIX, 79 (1904).

Über die Einwirkung von Hydrazin und Hydrazinderivaten auf geschmolzenes Chloralhydrat

von

Dr. **Gustav Knöpfer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen Landesoberrealschule in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Februar 1913.)

Auf Lösungen von Chloralhydrat wirkt Hydrazin, wie ich in meiner letzten Abhandlung gezeigt habe, unter Bildung eines Additionsproduktes, des Chloralhydrazins,[1] ein:

$$CCl_3CH(OH_2)+NH_2NH_2 = CCl_3CH(OH)NH.NH_2+H_2O.$$

Die Verbindung ist wie Aldehydammoniak leicht zersetzlich und spaltet unter dem Einfluß von Basen schon bei gewöhnlicher Temperatur Chloroform ab.

In einer davon verschiedenen Weise reagiert nun Hydrazin in Gestalt seiner Salze auf geschmolzenes Chloralhydrat in Abwesenheit eines Lösungsmittels.

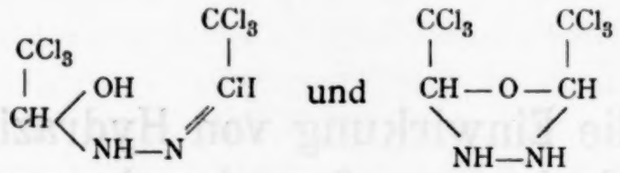
Wenn man Hydrazinsulfat oder das Chlorid in einem großen Überschuß von geschmolzenem Chloralhydrat löst und noch einige Zeit erwärmt, so scheidet sich sogleich nach dem Zusatz von Wasser ein in Nadeln gut krystallisierender Niederschlag aus. Seine Zusammensetzung weist annähernd auf die Bildung eines Anhydrochloralhydrazins hin und es würde sich folgender Vorgang abgespielt haben:

$$2CCl_3CH(OH)_2+NH_2NH_2 = C_4H_4ON_2Cl_6+3H_2O.$$

---

[1] Monatshefte für Chemie, *32*, 767 (1911); die Verbindung ist daselbst irrtümlich als Chloralhydrazid bezeichnet.

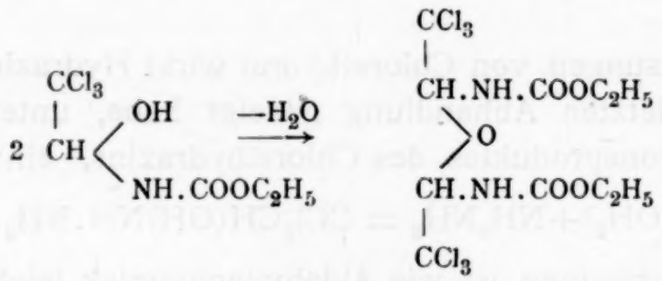
Von den beiden hierfür in Betracht kommenden Strukturformeln



I II

hat die Formel II mehr Wahrscheinlichkeit für sich, schon deshalb, weil die fragliche Verbindung durch Kalilauge wohl zersetzt wird, ohne jedoch hierbei Chloroform abzuspalten.

Es würde sich hier ein ähnlicher Vorgang abspielen wie bei der Anhydrisierung des Chloralurethans, die von Moscheles[1] schon vor längerer Zeit ausgeführt, aber erst in jüngster Zeit von Feist[2] gedeutet wurde:



Nun stimmen, wie bereits erwähnt, die Analysenresultate mit den für das Anhydrid geforderten Werten nicht mit ausreichender Schärfe überein, und zwar wurde der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch und der Wasserstoffgehalt merklich zu niedrig gefunden. Nachdem diese Abweichung bei einer größeren Zahl von Analysen auftrat, für welche die Substanz auf verschiedene Weise gereinigt und getrocknet war, konnte die Vermutung nicht abgewiesen werden, daß außer 1 Molekül Wasser auch 2 Atome Wasserstoff ausgetreten seien. Die Formel der entstandenen Verbindung wäre demnach nicht $C_4H_4ON_2Cl_6$, sondern $C_4H_2ON_2Cl_6$.

Wiewohl ich für diesen immerhin recht auffallenden Verlauf der Reaktion bis jetzt nichts anderes als die Analysendaten

---

[1] Berl. Ber., *24*, 1803 (1891).

[2] Berl. Ber., *45*, 945 (1912).

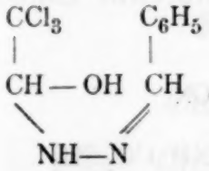
vorbringen kann, findet meine Annahme doch eine Stütze darin, daß ich auch bei zwei anderen, auf ähnliche Art entstandenen Verbindungen die gleiche Beobachtung machen konnte.

Wenn man nämlich auf geschmolzenes Chloralhydrat Benzalazin einwirken läßt, so erhält man nach dem Zusatz von Wasser eine mit Benzaldehyd durchtränkte Masse, die nach entsprechender Aufarbeitung zu einer weißen, wohlkrystallisierten Verbindung führt. Die Verbindung ist in Kalilauge schon in der Kälte leicht löslich und wird daraus beim Ansäuern unverändert wieder abgeschieden. Es konnte sogar auf diese Weise das Äquivalentgewicht mit ziemlicher Genauigkeit durch Titration bestimmt werden.

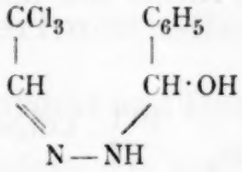
Auch diese Verbindung bildet sich zunächst wohl nach folgender Gleichung aus ihren Komponenten:

$$CCl_3CH(OH)_2 + C_6H_5.CHN.NCH.C_6H_5 = C_9H_9ON_2Cl_3 + C_6H_5COH$$

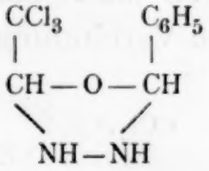
für die Verbindung $C_9H_9ON_2Cl_3$ lassen sich folgende Formeln aufstellen:



III



IV



V

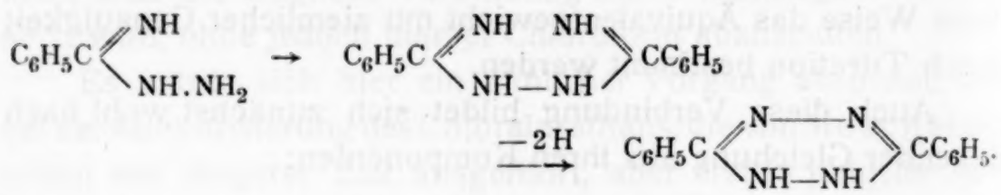
Da aber die Verbindung bei der Behandlung mit Kalilauge ebenfalls kein Chloroform liefert, erscheint auch hier die Formel V, wonach die Verbindung wie die zuerst besprochene ein Furodiazolderivat darstellt, als wahrscheinlich.

Doch auch hier läßt die Analyse auch noch auf den Austritt von 2 Atomen Wasserstoff schließen und führt zu der Formel $C_9H_7ON_2Cl_3$.

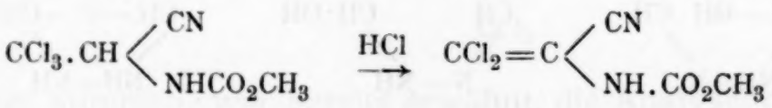
Diese Formel steht auch mit dem weiteren Verhalten der Verbindung in guter Übereinstimmung. Erhitzt man nämlich die alkalische Lösung der Verbindung $C_9H_7ON_2Cl_3$, so spaltet sich Salzsäure ab und es scheidet sich die Verbindung $C_9H_6ON_2Cl_2$ ab:

$$C_9H_7ON_2Cl_3 = C_9H_6ON_2Cl_2 + HCl.$$

Welche Strukturformeln allen diesen Verbindungen zukommen, beziehungsweise an welchen Stellen in den Formeln I bis V der Austritt der beiden Wasserstoffatome anzunehmen ist, wird noch zu entscheiden sein. Möglicherweise liegt hier der Fall ähnlich wie bei der von Pinner[1] beobachteten Bildung des Diphenyldihydrotetrazins. Das aus Benzoesäureimidoester und Hydrazin erhaltene Benzenylhydrazidin geht bei weiterer Einwirkung von Hydrazin unter Zwischenbildung des Dibenzenylhydrazidins in das um 2 Atome Wasserstoff ärmere Diphenyldihydrotetrazin über:



Auch für die Abspaltung der Salzsäure aus dem Produkt, das ich aus Chloralhydrat und Benzalazin gewonnen habe, liegt ein Analogon vor in der von Diels und Seib[2] beschriebenen Einwirkung von Cyankalium auf Acetylchloralurethan. Sie erhielten dabei statt des Nitrils die um 1 Molekül Salzsäure ärmere Verbindung:



und Diels und Gukassianz[2] haben die Formel für diese ungesättigte Verbindung in einer späteren Abhandlung begründet.

Es bleibe nicht unerwähnt, daß die Summenformeln für die aus Chloralhydrat und Hydrazin, beziehungsweise Benzalazin erhaltenen Verbindungen auch die Auffassung als Acidylhydrazone zulassen, wie solche bei der Kondensation von Aldehyden mit Säurehydaziden entstehen:

$$R.CONH.NH_2 + R'COH = R.CO.NH-N : CHR' + H_2O.$$

Von den hier in Betracht kommenden Verbindungen ist das Chloralbenzhydrazid

$$C_6H_5CONH.N=CH.CCl_3$$

---

[1] Berl. Ber., *27*, 984 (1894).

[2] Berl. Ber., *43*, 3314 (1910).

von Stollé dargestellt[1] und mit der von mir erhaltenen isomeren Verbindung nicht identisch. Allerdings könnte ja meine Verbindung auch als Benzaltrichloressigsäurehydrazid

$$CCl_3.CONH.N=CHC_6H_5$$

angesehen werden, doch sind die Acidylhydrazide[2] durch Säuren und Alkalien leicht spaltbare Verbindungen; ein Verhalten, welches bei den in Rede stehenden Verbindungen zu einer Abspaltung von Chloroform durch Alkalien führen müßte.

Obzwar nun meine Versuche durchaus nicht abgeschlossen sind, sehe ich mich doch veranlaßt, über deren Ergebnisse schon jetzt zu berichten, da die Deutung des Reaktionsverlaufes vielleicht längere Zeit beanspruchen wird und ich mir die Bearbeitung dieses Gegenstandes sichern möchte. Versuche mit Semicarbazid und Semioxamazid sind im Gange und auch diese beiden Hydrazinderivate reagieren mit geschmolzenem Chloralhydrat anders als mit dessen Lösungen.

Experimenteller Teil.

Chloralhydrat und Hydrazinsalz.

In 100 *g* Chloralhydrat, das am Wasserbad geschmolzen wird, trägt man 5 *g* fein zerriebenes Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorid ein. Zunächst tritt Gelbfärbung ein, die bei weiterem Erwärmen und fleißigem Umrühren verschwindet. Man erhitzt noch etwa 15 bis 20 Minuten weiter, wobei Salzsäuredämpfe entweichen und das Hydrazinsalz sich fast vollständig löst. Das Reaktionsprodukt gießt man sodann in die drei- bis vierfache Menge kalten Wassers und schüttelt kräftig. Es scheidet sich sogleich ein meistens vollkommen weißer, manchmal auch etwas gelblich gefärbter, aus feinen weißen Nädelchen zusammengesetzter Niederschlag aus.

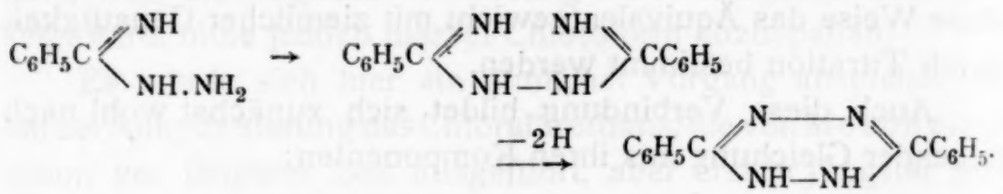
Die Reinigung erfolgt entweder dadurch, daß man den Niederschlag in kaltem Alkohol löst und mit Wasser präzipitiert

---

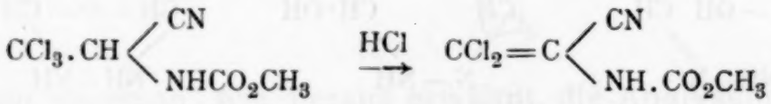
[1] J. pr. Ch., *70*, 394 (1904).

[2] J. pr. Ch., *50*, 284.

Welche Strukturformeln allen diesen Verbindungen zukommen, beziehungsweise an welchen Stellen in den Formeln I bis V der Austritt der beiden Wasserstoffatome anzunehmen ist, wird noch zu entscheiden sein. Möglicherweise liegt hier der Fall ähnlich wie bei der von Pinner[1] beobachteten Bildung des Diphenyldihydrotetrazins. Das aus Benzoesäureimidoester und Hydrazin erhaltene Benzenylhydrazidin geht bei weiterer Einwirkung von Hydrazin unter Zwischenbildung des Dibenzenylhydrazidins in das um 2 Atome Wasserstoff ärmere Diphenyldihydrotetrazin über:



Auch für die Abspaltung der Salzsäure aus dem Produkt, das ich aus Chloralhydrat und Benzalazin gewonnen habe, liegt ein Analogon vor in der von Diels und Seib[2] beschriebenen Einwirkung von Cyankalium auf Acetylchloralurethan. Sie erhielten dabei statt des Nitrils die um 1 Molekül Salzsäure ärmere Verbindung:



und Diels und Gukassianz[2] haben die Formel für diese ungesättigte Verbindung in einer späteren Abhandlung begründet.

Es bleibe nicht unerwähnt, daß die Summenformeln für die aus Chloralhydrat und Hydrazin, beziehungsweise Benzalazin erhaltenen Verbindungen auch die Auffassung als Acidylhydrazone zulassen, wie solche bei der Kondensation von Aldehyden mit Säurehydaziden entstehen:

$$R.CONH.NH_2 + R'COH = R.CO.NH-N : CHR' + H_2O.$$

Von den hier in Betracht kommenden Verbindungen ist das Chloralbenzhydrazid

$$C_6H_5CONH.N=CH.CCl_3$$

---

[1] Berl. Ber., *27*, 984 (1894).

[2] Berl. Ber., *43*, 3314 (1910).

von Stollé dargestellt[1] und mit der von mir erhaltenen isomeren Verbindung nicht identisch. Allerdings könnte ja meine Verbindung auch als Benzaltrichloressigsäurehydrazid

$$CCl_3.CONH.N=CHC_6H_5$$

angesehen werden, doch sind die Acidylhydrazide[2] durch Säuren und Alkalien leicht spaltbare Verbindungen; ein Verhalten, welches bei den in Rede stehenden Verbindungen zu einer Abspaltung von Chloroform durch Alkalien führen müßte.

Obzwar nun meine Versuche durchaus nicht abgeschlossen sind, sehe ich mich doch veranlaßt, über deren Ergebnisse schon jetzt zu berichten, da die Deutung des Reaktionsverlaufes vielleicht längere Zeit beanspruchen wird und ich mir die Bearbeitung dieses Gegenstandes sichern möchte. Versuche mit Semicarbazid und Semioxamazid sind im Gange und auch diese beiden Hydrazinderivate reagieren mit geschmolzenem Chloralhydrat anders als mit dessen Lösungen.

Experimenteller Teil.

Chloralhydrat und Hydrazinsalz.

In 100 *g* Chloralhydrat, das am Wasserbad geschmolzen wird, trägt man 5 *g* fein zerriebenes Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorid ein. Zunächst tritt Gelbfärbung ein, die bei weiterem Erwärmen und fleißigem Umrühren verschwindet. Man erhitzt noch etwa 15 bis 20 Minuten weiter, wobei Salzsäuredämpfe entweichen und das Hydrazinsalz sich fast vollständig löst. Das Reaktionsprodukt gießt man sodann in die drei- bis vierfache Menge kalten Wassers und schüttelt kräftig. Es scheidet sich sogleich ein meistens vollkommen weißer, manchmal auch etwas gelblich gefärbter, aus feinen weißen Nädelchen zusammengesetzter Niederschlag aus.

Die Reinigung erfolgt entweder dadurch, daß man den Niederschlag in kaltem Alkohol löst und mit Wasser präzipitiert

---

[1] J. pr. Ch., *70*, 394 (1904).

[2] J. pr. Ch., *50*, 284.

oder den feuchten Niederschlag trocknet und aus Benzol, Chloroform oder Benzin umkrystallisiert. Namentlich aus letzterem Lösungsmittel, worin sich die Verbindung selbst in der Wärme nur schwer löst, erhält man derbe, harte und gut ausgebildete Krystalle. Ausbeute etwa 50%. Die Verbindung schmilzt bei 187° unter Zersetzung. Die stark verdünnte alkoholische Lösung rötet Lackmus und zersetzt Soda. Verdünnte Kalilauge wirkt unter Braunfärbung jedoch ohne Bildung von Chloroform zersetzend. Konzentrierte Kalilauge bewirkt explosivartige Zersetzung unter Entwicklung eines an Carbylamin gemahnenden Geruches. Im Vakuum wie bei gewöhnlichem Luftdruck kann die Verbindung sublimiert werden, wobei jedoch ein Teil zersetzt wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Hydrazinsulfat, das durch die Reaktion auf Schwefelsäure und Überführung in Benzalazin agnosziert wurde. Die Verbindung entsteht auch durch Eintragen von Chloralhydrazin in geschmolzenes Chloralhydrat.

Für die nachstehend angegebenen Analysen wurde die Verbindung auf verschiedenartige Weise vorbereitet. Bei manchen Analysen wurde die Substanz aus Alkohol mit Wasser gefällt, bei anderen aus Benzol oder Benzin umkrystallisiert. Ebenso wurde die Trocknung entweder im Vakuum bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum in Gegenwart von Öl und Schwefelsäure vorgenommen oder auch im offenen Trockenschrank bei 100°.

Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff.

I. 0·2083 *g* Substanz gaben 0·1212 *g* CO_2 und 0·0178 *g* H_2O.
II. 0·2110 *g* » » 0·1242 *g* » » 0·0148 *g* »
III. 0·2045 *g* » » 0·1193 *g* » » 0·0168 *g* »
IV. 0·1447 *g* » » 0·0839 *g* » » 0·0128 *g* »
V. 0·2383 *g* » » 0·1363 *g* » » 0·0172 *g* »
VI. 0·1996 *g* » » 0·1145 *g* » » 0·0143 *g* »
VII. 0·2940 *g* » » 0·1722 *g* » » 0·0213 *g* »

Bestimmungen von Stickstoff.

I. 0·1640 *g* Substanz gaben 13·5 cm^3 feuchten Stickstoff ($b = 748$ *mm*, $t = 15·5°$).
II. 0·1394 *g* Substanz gaben 12·5 cm^3 feuchten Stickstoff ($b = 722$ *mm*, $t = 19·5°$).

III. 0·2856 *g* Substanz gaben 24·7 *cm*³ feuchten Stickstoff (*b* = 736 *mm*, *t* = 18°).

IV. 0·2980 *g* Substanz gaben 24·8 *cm*³ feuchten Stickstoff (*b* = 738 *mm*, *t* = 16°).

V. 0·3884 *g* Substanz gaben 32·4 *cm*³ feuchten Stickstoff (*b* = 737 *mm*, *t* = 18°).

Chlorbestimmungen.

I. 0·1658 *g* Substanz gaben 0·4598 *g* Chlorsilber.

II. 0·2935 *g* » » 0·8104 *g* »

III. 0·1768 *g* » » 0·4921 *g* »

Molekulargewichtsbestimmungen.

I. 0·3629 *g* Substanz gaben in 11·98 *g* Benzol 0·195° Siedepunktserhöhung.

II. 0·3127 *g* Substanz gaben in 23·70 *g* Chloroform 0·16° Siedepunktserhöhung.

III. 0·1810 *g* Substanz gaben in 10·64 *g* Benzol 0·11° Siedepunktserhöhung.

IV. 0·4670 *g* » » » 10·78 *g* » 0·275° »

V. 0·3087 *g* Substanz gaben in 18·4 *g* Chloroform 0·205° Siedepunktserhöhung.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Berechnet für	
								$C_4H_2ON_2Cl_6$	$C_4H_4ON_2Cl_6$
C	15·86	16·05	15·91	15·81	15·59	15·64	15·97	15·63	15·55
H	0·94	0·96	0·91	0·98	0·80	0·80	0·81	0·65	1·29
N	9·45	9·74	9·62	9·38	9·30	—	—	9·12	9·06
Cl	68·60	68·32	68·85	—	—	—	—	69·38	68·93
M	414	301	402	409	295	—	—	307	309

Um zu prüfen, ob es nicht in der Natur derartiger halogenreicher und gleichzeitig stickstoffhaltiger Substanzen gelegen ist, abweichende Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff zu liefern,[1] und um auch gleichzeitig die in meiner Abhandlung (Monatshefte für Chemie, *33*, 581 [1911]) angegebene Analyse des Chloralhydrazins zu ergänzen, habe ich eine Verbrennung dieser Verbindung ausgeführt.

[1] **Meyer**, Analyse und Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen, p. 321.

0·2730 *g* Substanz gaben 0·1336 *g* CO_2 und 0·0668 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5ON_2Cl_3$
C	13·35	13·38
H	2·74	2·79

Chloralhydrat und Benzalazin.

In 50 *g* geschmolzenes Chloralhydrat werden 10 *g* Benzalazin eingetragen. Das Azin löst sich sehr leicht mit gelber Farbe auf und kann, wenn man sogleich Wasser zusetzt, wieder unverändert ausgeschieden werden. Wird jedoch die Lösung noch kurze Zeit am Wasserbad erwärmt, so tritt unter Rotfärbung der Flüssigkeit und plötzlichem Aufwallen, wobei Salzsäuredämpfe ausgestoßen werden, die Umsetzung ein. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, durchgeschüttelt und stehen gelassen. Nach einem Tage scheidet sich ein von Benzaldehyd durchtränkter Brei aus, der auf Tonplatten gestrichen und, wenn er trocken geworden, in verdünntem heißen Alkohol gelöst wird. Es scheiden sich fast farblose, fischschuppenartige Krystallblättchen ab. Versuche, dieselbe Verbindung aus Chloralhydrat in Gegenwart von Alkohol als Lösungsmittel zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat.

Die Verbindung schmilzt bei 185°; sie ist in Wasser unlöslich und löst sich außer in Alkohol auch in heißem Benzol und Chloroform. In wässeriger Kalilauge und auch in Sodalösung löst sich die Verbindung farblos auf und wird auf Zusatz von Säuren wieder unverändert abgeschieden.

Die Titration mit Kalilauge ergab:

0·3567 *g* Substanz verbrauchten 14·0 cm^3 $^1/_{10}$ normaler KOH,

woraus sich, wenn die Verbindung wie eine einbasische Säure reagiert, ergibt: Molekulargewicht = 254, während die Formel $C_9H_7ON_2Cl_3$ den Wert 265·4 verlangt.

Die Analyse der Verbindung ergab:

0·1927 *g* Substanz lieferten 0·2861 *g* CO_2 und 0·0456 *g* H_2O.
0·3292 *g* » » 31·3 cm^3 feuchten Stickstoff ($b = 745\,mm$, $t = 18·5°$).
0·2973 *g* » » 0·4848 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7ON_2Cl_3$	Berechnet für $C_9H_9ON_2Cl_2$
C.....	40·46	40·70	40·39
H.....	2·64	2·66	3·39
N.....	10·71	10·56	10·48
Cl	40·34	40·08	39·78

Wird die Verbindung in Kalilauge gelöst und die Lösung erhitzt, so tritt ein lebhaftes Aufbrausen ein, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet Öltröpfchen ab, die alsbald zu Nadeln erstarren. Dabei ist ein eigentümlicher würziger Geruch wahrnehmbar.[1] Die Substanz wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Verbindung schmilzt bei 86° und ist außer in Alkohol auch in Benzol, Äther und Chloroform löslich.

Die Analyse ergab:

0·2525 *g* Substanz lieferten 0·4358 *g* CO_2 und 0·0613 *g* H_2O.
0·2032 *g* Substanz lieferten 22·3 *cm*³ feuchten N ($b = 740$ *mm*, $t = 15°$).
0·2072 *g* Substanz lieferten 0·2554 *g* AgCl.
0·3143 *g* Substanz 28·93 *g* Chloroform gaben 0·18° Erhöhung.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6ON_2Cl_2$	Berechnet für $C_9H_8ON_2Cl_2$
C	47·06	47·16	46·75
H	2·72	2·64	3·49
N	12·45	12·24	11·85
Cl.....	30·47	30·96	30·70
M.....	221	229	231

[1] Auch bei der Einwirkung von Anhydrochloralurethan auf Natriumäthylat tritt ein ähnlicher Geruch auf. Hautzsch, Berl. Ber., *27*, 1248 (1894).

Darstellung des Mesityloxyds aus dem Diacetonalkohol

von

Moritz Kohn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1913.)

Zur Darstellung des Mesityloxyds wird wohl in erster Linie die Kondensation des Acetons durch Chlorwasserstoff[1] herangezogen. Als primäres, aldolartiges Kondensationsprodukt ist der von Heintz[2] entdeckte Diacetonalkohol zu betrachten, der sich, wie Koelichen[3] gezeigt hat, auch bei der Einwirkung von Ätznatron auf das Aceton bildet. Die Überführung des Diacetonalkohols in das Mesityloxyd hat Heintz[4] durch Einwirkung von $^2/_3$ Raumteilen Schwefelsäure bewerkstelligt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß es durchaus nicht nötig ist, so beträchtliche Mengen von Schwefelsäure zu verwenden. Es genügt auf mehrere hundert Kubikzentimeter Diacetonalkohol 1 cm^3 Schwefelsäure, wenn man die Einwirkung der Säure auf den Ketonalkohol nicht wie Heintz bei gewöhnlicher, sondern bei erhöhter Temperatur vor sich gehen läßt. Man erhält Mesityloxyd in sehr befriedigenden Ausbeuten und die Bildung harziger Nebenprodukte ist unbedeutend.

Es empfiehlt sich, in folgender Weise zu arbeiten:

290 g Diacetonalkohol, der sich in einem mit Dephlegmator und absteigendem Kühler verbundenen Kolben befindet,

---

[1] Claisen, Annalen, *180*, 4. Freer u. Lachmann, American chemical Journal, *19*, 887, Anmerkung.

[2] Annalen, *178*, 342.

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie, *33*, 129—177.

[4] A. a. O.

werden mit 60 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und rasch abdestilliert. Bis 130° ist alles übergegangen. Das Destillat besteht aus zwei Schichten. Die obere enthält Aceton und Mesityloxyd, die untere besteht vorwiegend aus Schwefeldioxyd enthaltendem Wasser. Man sättigt das Destillat mit Pottasche und nimmt hierauf eine Fraktionierung vor. Man erhält beim Redestillieren etwa 190 *g* Mesityloxyd. Die Analysen beweisen, daß ein reines Präparat vorliegt.

I. 0·2069 *g* lieferten 0·5590 *g* CO_2 und 0·1885 *g* H_2O.
II. 0·1832 *g* lieferten 0·4930 *g* CO_2 und 0·1690 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{10}O$
	I	II	
C	73·68	73·39	73·39
H	10·19	10·32	10·29

Bei der Einwirkung von Bromlauge liefert es Dimethylacrylsäure,[1] bei der Einwirkung von Ammoniak und von Aminen die entsprechenden Diacetonamine.[2]

[1] M. Kohn, Monatsh. f. Chemie, *24*, 767 (1903).
[2] A. Hochstetter und M. Kohn, Monatshefte, *24*, 773 (1903).

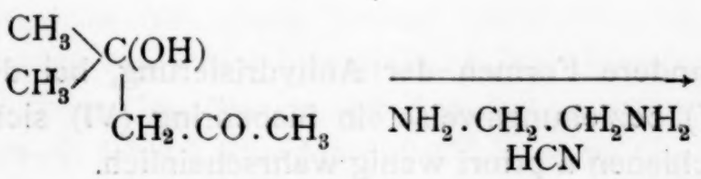
Anhydridbildung bei einer Diaminomonooxysäure

von

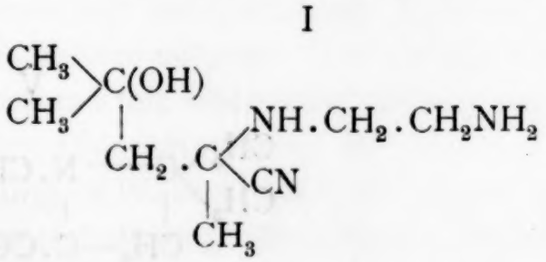
Moritz Kohn und **Alfons Ostersetzer.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1913.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit nachgewiesen, daß durch Verseifung der bei der Behandlung des Diacetonalkohols mit Cyankalium und Chlorammon, beziehungsweise Methylamin- sowie Dimethylaminchlorhydrat entstehenden Oxyaminonitrile sich Aminolaktone[1] erhalten lassen, später in Gemeinschaft mit Fr. Bum[2] diese Aminolaktone eingehender untersucht und die gleiche Reaktion auch mit dem Äthylaminchlorhydrat ausgeführt. Wir haben nunmehr versucht, an Stelle der genannten Monoamine ein Diamin, und zwar das Äthylendiamin für diese Umsetzung heranzuziehen. Es war zu erwarten, daß hier ein Diaminomonooxysäurenitril (I) und durch dessen Verseifung eine Diaminomonooxysäure (II) entstehen müßte.



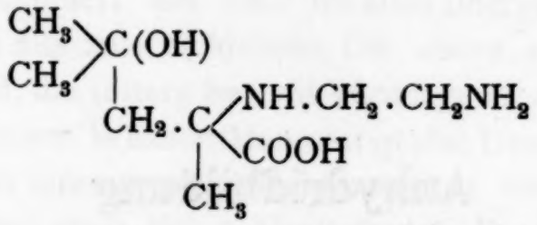
I



[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie 1908; 509 u. f.

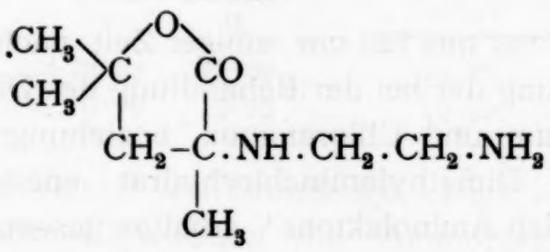
[2] Monatshefte für Chemie 1909; 729 u. f.

II

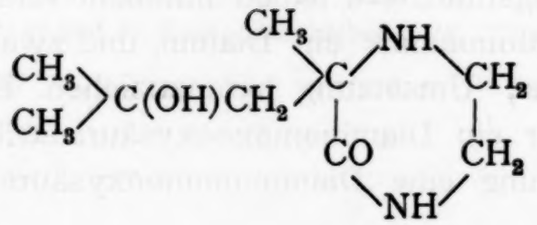


Die Säure II könnte nun einerseits als γ-Oxysäure Wasser unter Laktonbildung (III) abspalten, andererseits ein laktamartiges Anhydrid (IV) liefern.

III

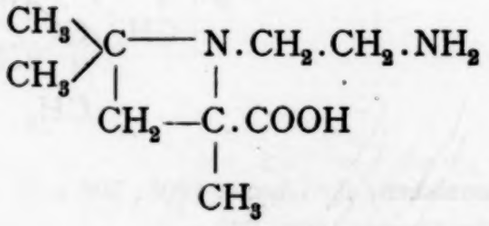


IV

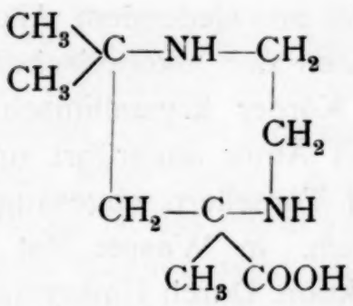


Zwei andere Formen der Anhydrisierung, bei denen ein Vierring (V), beziehungsweise ein Siebenring (VI) sich bilden müßte, erschienen a priori wenig wahrscheinlich.

V



VI



Wir haben gefunden, daß Äthylendiaminbichlorhydrat (1 Mol) mit Diacetonalkohol (1 Mol), Cyankalium (1 Mol) und Ätzkali (1 Mol) sich in wässeriger Lösung umsetzen. Wir haben nach erfolgter Verseifung des Cyanids aus dem Reaktionsgemisch einen in konzentrierter Pottaschelösung unlöslichen Körper $C_9H_{18}N_2O_2$, also ein Diaminomonooxysäureanhydrid in guter Ausbeute gewinnen können. Die Substanz ist eine starke Base. Wir haben ein Pikrat der Zusammensetzung $C_9H_{18}N_2O_2 . C_6H_3O_7N_3$ und ein saures Oxalat der Zusammensetzung

$$C_9H_{18}N_2O_2 + 2\,C_2O_4H_2 + {}^1/_2\,H_2O$$

dargestellt.

Darstellung und Eigenschaften des Körpers $C_9H_{18}N_2O_2$.

1 Mol frisch destillierten Diacetonalkohols sowie 1 Mol Äthylendiaminbichlorhydrat werden in einer dickwandigen Stöpselflasche mit wenig Wasser vermischt. Dazu fügt man eine Lösung von 1 Mol Ätzkali und 1 Mol Cyankalium in wenig Wasser. Beim Umschütteln tritt Erwärmung ein; nun wird im Wasserbade 5 bis 6 Stunden auf 60° erwärmt und die Lösung sodann zum Zwecke der Verseifung des gebildeten Nitrils mit überschüssiger rauchender Salzsäure versetzt. Man dampft zur Trockene ein, zieht den Rückstand mit siedendem Alkohol aus, filtriert das Chlorkalium und Chlorammonium ab und verdunstet die alkoholische Lösung im Wasserbade. Der Rückstand wird mit konzentrierter Pottaschelösung übersättigt; hierbei scheidet sich ein dickes Öl ab, das bald größtenteils erstarrt.

Man saugt die Substanz ab, wäscht mit Äther nach und krystallisiert schließlich aus siedendem Alkohol um. Beim Abkühlen und Eindunsten der alkoholischen Lösung des Rohproduktes fällt der Körper krystallinisch aus; die gefärbte Mutterlauge wird mit Äther angerührt und die hierbei entstandene Fällung auf Tontellern abgesaugt. In Äther ist die Substanz fast unlöslich, in Wasser löst sie sich leicht mit stark alkalischer Reaktion. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man schöne prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 174°.

I. 0·1215 *g* Substanz gaben 0·2583 *g* CO_2 und 0·1017 *g* H_2O.
II. 0·2355 *g* Substanz gaben 0·5030 *g* CO_2 und 0·2096 *g* H_2O.
III. 0·2190 *g* Substanz gaben 0·4670 *g* CO_2 und 0·1927 *g* H_2O.
IV. 0·1204 *g* Substanz gaben bei 22° C. und 740 *mm* Barometerstand 16·4 cm^3 trockenen Stickstoff.
V. 0·2179 *g* Substanz gaben bei 21° C. und 745 *mm* Barometerstand 29·8 cm^3 trockenen Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_9H_{18}N_2O_2$
	I	II	III	IV	V	
C	57·98	58·25	58·16	—	—	58·00
H	9·36	9·95	9·84	—	—	9·76
N	—	—	—	15·34	15·56	15·05

Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Alkohol (Konstante für Alkohol = 1150).

I. 0·3506 *g* Substanz gaben in 20 cm^3 Alkohol (spez. G. 0·7988) 0·15° Siedepunktserhöhung.
II. 0·3015 *g* Substanz gaben, in der gleichen Menge Alkohol gelöst, 0·14° Siedepunktserhöhung.
III. 0·5816 *g* Substanz gaben 0·23° Siedepunktserhöhung.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{18}N_2O_2$
	I	II	III	
M.	168	156	182	186

Pikrinsäureverbindung.

Man fügt zu einer gesättigten wässerigen Lösung der Substanz in der Hitze Pikrinsäure so lange zu, bis die Reaktion neutral ist. Beim Erkalten scheidet sich ein braunes, schweres Öl ab, das erst langsam beim Reiben mit einem Glasstab erstarrt. In heißem Wasser ist das Pikrat sehr leicht löslich; der ausgeschiedene braune Kuchen wird mit wenig warmem Alkohol, in dem er sehr leicht löslich ist, aufgenommen. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Pikrat in krümeligen Kryställchen ab. Es beginnt beim Erhitzen bei 140° unter Dunkelfärbung zu erweichen und schmilzt bei 154° vollständig zu einer dunkelbraunen Schmelze.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2080 *g* Substanz gaben 0·3337 *g* CO_2 und 0·0990 *g* H_2O.
II. 0·1838 *g* Substanz gaben 0·2934 *g* CO_2 und 0·0848 *g* H_2O.
III. 0·2668 *g* Substanz gaben bei 22° und 747 *mm* Barometerstand 40·8 cm^3 trockenen Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_9H_{18}N_2O_2 . C_6H_3N_3O_7$
C	43·75	43·53	—	43·34
H	5·32	5·16	—	5·10
N	—	—	17·39	16·88

Saures Oxalat.

Die wässerige Lösung der Base wird mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung gefällt; hierbei scheidet sich das Oxalat krystallinisch aus. Es ist in Wasser namentlich bei erhöhter Temperatur ziemlich löslich und wird durch überschüssigen Alkohol wieder ausgefällt. Das neutrale Oxalat besitzt jedenfalls wenig Neigung zur Krystallisation. Man bekommt beim genauen Neutralisieren konzentrierter wässeriger Lösungen der Base mit Oxalsäure nur dickliche Flüssigkeiten, aus denen nichts auskrystallisiert und auch Alkohol nichts ausfällt. Erst auf Zusatz von alkoholischer Oxalsäurelösung fällt das saure

Oxalat wieder aus. Dasselbe krystallisiert in wohlausgebildeten Täfelchen, die auch aus gesättigter wässeriger Lösung sich schön abscheiden. Das Oxalat schmilzt bei 160° unter Zersetzung.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1770 *g* Substanz gaben 0·2674 *g* CO_2 und 0·0991 *g* H_2O.
II. 0·1985 *g* Substanz gaben 0·3040 *g* CO_2 und 0·1131 *g* H_2O.
III. 0·2930 *g* Substanz gaben bei 24° und 756 *mm* Barometerstand 19·3 cm^3 Stickstoff.
IV. 0·3953 *g* Substanz gaben bei 24° und 748 *mm* Baromterstand 26·8 cm^3 Stickstoff.
V. 0·4140 *g* Substanz gaben nach der Fällung mit $CaCl_2$ in essigsaurer Lösung beim Glühen des Calciumoxalates 0·1259 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$C_9H_{18}N_2O_2 + 2\ C_2O_4H_2 + {}^1/_2H_2O$
C	41·20	41·77	—	—	—	41·57
H	6·26	6·35	—	—	—	6·19
N	—	—	7·53	7·67	—	7·47
$C_2O_4H_2$	—	—	—	—	48·76	47·98

Wir haben bisher nicht entschieden, ob unserem Anhydrid $C_9H_{18}O_2N_2$ die Struktur des Diaminolaktones (III) oder die Struktur des Laktames (IV) zukommt.

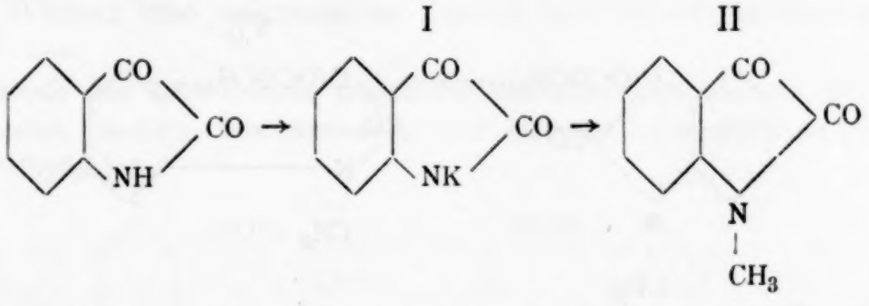
Zur Kenntnis der 1-Methylisatine

von

Moritz Kohn und **Alfons Ostersetzer.**

(Vorgelegt in der Sitzung vom 13. Februar 1913.)

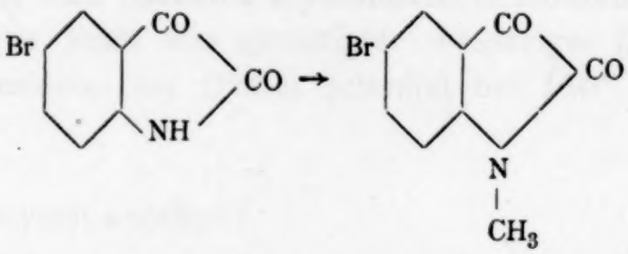
Durch Heller[1] ist gezeigt worden, daß Isatin bei der Einwirkung von Natriumäthylat das N-Isatinnatrium liefert, welches bei zweistündigem Erhitzen mit der vierfachen Menge Jodmethyl auf 100° sich zum 1-Methylisatin umsetzt. Man kann jedoch die Darstellung des N-Isatinnatriums in reiner Form, die Anwendung des Jodmethyls und das Arbeiten in geschlossenen Röhren umgehen, wenn man Isatin (1 Mol) mit 25prozentiger, methylalkoholischer Kalilauge (1 Mol) zusammenbringt und den entstandenen dunklen Brei des N-Kaliumsalzes (I) mit Dimethylsulfat übergießt. Unter stürmischer Reaktion entsteht hierbei das 1-Methylisatin (II).



Wir haben in der analogen Weise aus 5-Bromisatin (III) das 1-Methyl-5-Bromisatin (IV)

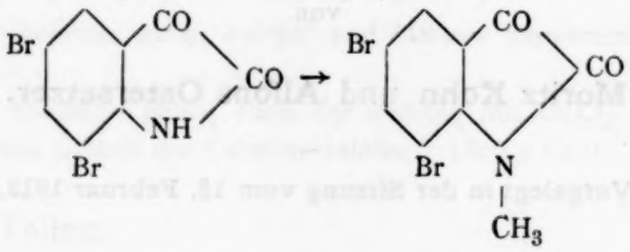
[1] Berl. Ber., *40*, 1295 (1907).

III IV



und aus 5,7-Dibromisatin (V) das 1-Methyl-5,7-Dibromisatin (VI) gewonnen.

V VI

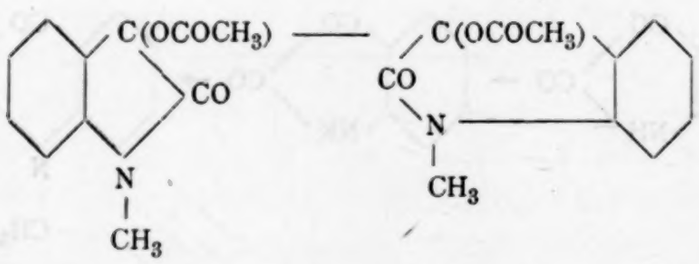


Das 1-Methylisatin liefert bei der Einwirkung von Bromwasser in wässeriger Lösung ein Bromprodukt, welches sich als identisch erweist mit dem 1-Methyl-5-Bromisatin (IV).

Als diese Versuche abgeschlossen waren erschien eine Publikation von Friedländer und Kielbasinski,[1] in der die Darstellung des N-Methylisatins durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf eine Lösung von Isatin in wässerigem Alkali beschrieben wird.

Bei der reduzierenden Acetylierung des 1-Methylisatins erhält man einen schön krystallisierten Körper. Die Analyse, Acetylbestimmung und Molekulargewichtsbestimmung lehrte, daß das Diacetyl 1,1′-Dimethylisatyd (VII)

VII



vorliegt.[2]

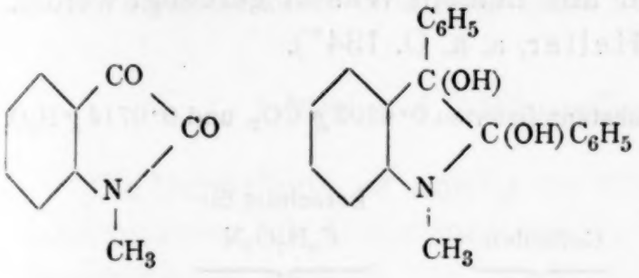
---

[1] Berl. Ber., *44*, 3098 u. f. (1911).

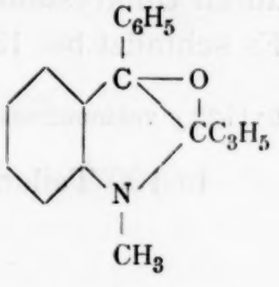
[2] Die Entstehung des Diacetyl-1,1'-Dimethylisatyds bietet nicht nur eine wertvolle Bestätigung der seinerzeit über die reduzierende Acetylierung des

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das 1-Methylisatin entsteht ein Körper $C_{21}H_{17}ON$. Seine Bildung ist wohl derart zu erklären, daß beide Carbonylgruppen des Methylisatins mit dem Grignard'schen Reagens zur Umsetzung gelangt sind, wobei der ditertiäre Alkohol (VIII) entstehen müßte, dessen Anhydrisierungsprodukt der Körper $C_{21}H_{17}ON$ (IX) wäre.

VIII



IX

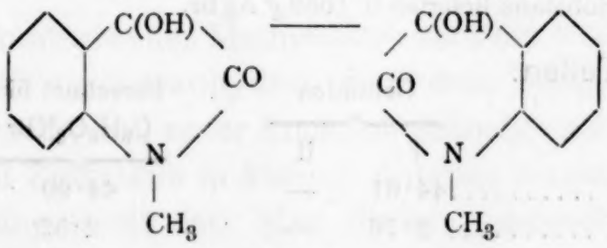


1-Methylisatin (N-Methylisatin) (II).

Isatin (1 Mol) wird in einem weithalsigen Kolben mit der berechneten Menge 25prozentiger methylalkoholischer Kalilauge (1 Mol KOH) übergossen. Es bildet sich sofort das blaue Kaliumsalz. Man rührt die breiige Masse rasch mit einem starken Glasstab um, um eventuell unangegriffenes Isatin mit der Lauge in Berührung zu bringen, und verbindet den Kolben rasch mit einem Rückflußkühler. Man läßt durch das Kühlrohr etwas mehr als 1 Mol Dimethylsulfat zufließen. In wenigen Augenblicken setzt eine stürmische Reaktion ein; die Masse erhitzt sich bis zum Sieden. Bei der Verarbeitung größerer Quantitäten muß durch zeitweises Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser und sukzessiven Zusatz des Dimethylsulfats die

---

Isatins sowie des 5-Bromisatins mitgeteilten Beobachtungen, sondern sie erscheint auch deshalb bemerkenswert, weil hier die Stammsubstanz, das 1,1'-Dimethylisatyd



unbekannt ist.

Reaktion gemäßigt werden. Nachdem das Gemisch sich beruhigt hat, wird es im siedenden Wasserbad einige Minuten erwärmt, um die Reaktion zu vervollständigen. Man gießt sodann den Kolbeninhalt in das mehrfache Volum kalten Wassers ein und versetzt mit Kalilauge, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure (1 : 1) krystallisiert das Methylisatin in roten Nädelchen aus, welche abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Es schmilzt bei 132° (Heller, a. a. O. 134°).

0·1722 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·4205 *g* CO_2 und 0·0714 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7O_2N$
C	66·60	67·03
H	4·64	4·39

Das reine Methylisatin muß sich in Kalilauge mit rein gelber Farbe ohne vorübergehende Violettfärbung (Verunreinigung mit Isatin) lösen.

1-Methyl-5-Bromisatin (IV).

Die Darstellung wird in der analogen Weise aus 5-Bromisatin vorgenommen. Die Umsetzung des Kaliumsalzes mit dem Dimethylsulfat verläuft hier weniger stürmisch wie beim Isatin. Das aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern ausgefällte Rohprodukt wird abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist gereinigt. Man erhält so feine rote Nadeln, die um 155° zu erweichen beginnen und unscharf bei 164° schmelzen.

I. 0·1674 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·2738 *g* CO_2 und 0·0414 *g* H_2O.

II. 0·2122 *g* Substanz lieferten 0·1659 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_6O_2NBr$
	I	II	
C	44·61	—	44·99
H	2·76	—	2·52
Br.....	—	33·27	33·31

Das gleiche Bromprodukt bildet sich beim Versetzen wässeriger Lösungen des Methylisatins mit Bromwasser. Die Fällung wird abgesaugt und aus wässerigem Weingeist umkrystallisiert. Man erhält so rote Nadeln, welche bei etwa 155° erweichen und unscharf bei 164° schmelzen. Ein fein verriebenes Gemenge des durch Methylierung des Bromisatins gewonnenen Präparates mit dem Bromprodukt des Methylisatins schmolz ohne eine Spur einer Depression.

1-Methyl-5,7-Dibromisatin (VI).

Die Darstellung ist analog der Darstellung des 1-Methyl-5-Bromisatins. Die Umsetzung der Kaliumverbindung mit dem Dimethylsulfat verläuft hier noch träger. Man muß daher im Wasserbad erwärmen. Das aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern ausgefällte und sodann abgesaugte Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol als sandiges Krystallmehl von ziegelroter Farbe erhalten. Unter dem Mikroskop sieht man nadelige Kryställchen.

I. 0·2213 *g* Substanz lieferten 0·2720 *g* CO_2 und 0·0332 *g* H_2O.
II. 0·2474 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·2934 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_5O_2NBr_2$
	I	II	
C	33·52	—	33·85
H	1·67	—	1·58
Br.....	—	50·56	50·13

Der Schmelzpunkt ist 171° (unscharf).

Diacetyl-1,1′-Dimethylisatyd (VII).

Vakuumtrockenes Methylisatin wird mit frisch destilliertem, reinstem Essigsäureanhydrid, dem man einige Tropfen Eisessig zugesetzt hat, unter Rückfluß gekocht und in die siedende Flüssigkeit Zinkstaub in kleinen Anteilen eingetragen, bis Entfärbung eingetreten ist. Man filtriert siedendheiß durch ein gehärtetes Filter den überschüssigen Zinkstaub ab und versetzt

das Filtrat mit dem mehrfachen Volum Wasser. Man rührt um und läßt mehrere Stunden stehen, bis das Essigsäureanhydrid zersetzt ist.

Das krystallinische Rohprodukt wird abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, in dem die Substanz sich in reichlicher Menge löst, gereinigt. Durch neuerliches Umlösen in kochendem Alkohol erhält man rein weiße, glänzende, rhomboedrische Krystalle, die deutlich nach den Flächen spaltbar sind. Die Substanz bräunt sich von etwa 200° an und schmilzt zwischen 218 und 220°.

I. 0·1977 *g* Substanz lieferten 0·4725 *g* CO_2 und 0·0951 *g* H_2O.
II. 0·1997 *g* Substanz lieferten 0·4772 *g* CO_2 und 0·0952 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_6N_2$
	I	II	
C	65·18	65·17	64·67
H	5·38	5·33	4·95

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode ergab:

0·4274 *g* erhöhten den Siedepunkt von 21·82 *g* Benzol um 0·115°.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_6N_2$
m	442·8	408·2

Die Acetylbestimmungen nach Wenzel ergaben:

I. 0·3505 *g* Substanz verbrauchten 18·88 *cm*³ $^1/_{10}$ n. Kalilauge.
II. 0·4054 *g* » » 21·53 *cm*³ $^1/_{10}$ » »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_6N_2$
	I	II	
Acetyl	23·18	22·85	21·08

Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf 1-Methylisatin.

Es wurde 1 Mol Methylisatin in die Phenylmagnesiumbromidlösung ($2^1/_2$ Mole) eingetragen. Die Reaktion ist eine ziemlich ruhig verlaufende. Die Aufarbeitung wird in der üblichen Weise vorgenommen. Der Äther wird nach der Zersetzung der Magnesiumverbindung durch verdünnte Schwefelsäure abdestilliert und sodann durch Einleiten von Wasserdampf, Benzol, Diphenyl, Brombenzol usw. abgeblasen. Das harzige Reaktionsprodukt wird abgesaugt und der braune Kuchen in einer Reibschale mit Kalilauge verrieben, um unverändertes Methylisatin zu entfernen. Man saugt neuerlich ab, wäscht mit Wasser gründlich nach und reinigt durch Lösen in warmem Methylalkohol und Fällen der filtrierten methylalkoholischen Lösung durch Wasserzusatz. Man erhält so ein gelbes mikrokrystallinisches Pulver, welches zunächst im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Zur Analyse wurde eine Probe in siedendem Ligroin gelöst. Beim Erkalten und beim Abdunsten des Lösungsmittels scheidet sich die Substanz zunächst harzig ab und wird erst allmählich krystallinisch.

I. 0·1852 *g* vakuumtrockener Substanz lieferten 0·5691 *g* CO_2 und 0·0993 *g* H_2O.

II. 0·2003 *g* Substanz lieferten 0·6147 *g* CO_2 und 0·1027 *g* H_2O.

III. 0·2870 *g* Substanz lieferten 12 cm^3 trockenen Stickstoff bei 20° C. und 742 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{21}H_{17}ON$
	I	II	III	
C	83·80	83·70	—	84·22
H.....	5·99	5·73	—	5·72
N.....	—	—	4·76	4·69

I. 0·1022 *g* Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 14·66 *g* Benzol um 0·129°.

II. 0·1095 *g* Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 15·04 *g* Benzol um 0·135°.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	I.	II.	Berechnet für $C_{21}H_{17}ON$
m	275	275·6	299·21

Der Schmelzpunkt liegt um 145°. Das Krystallisationsvermögen ist ein geringes. Das mikroskopische Bild scheint auf monokline tafelförmige Krystalle zu deuten, welche zum Teil unvollkommen ausgebildet sind. Charakteristisch für die Substanz ist die grüne Fluoreszenz der alkoholischen Lösungen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

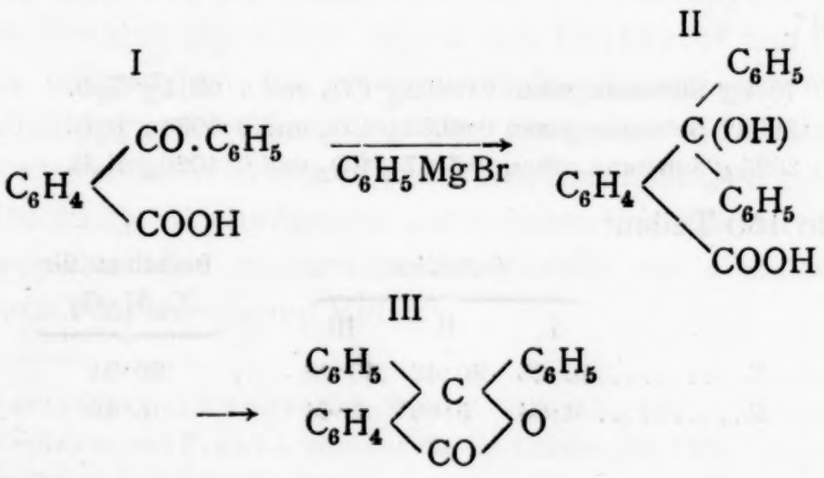
Darstellung des Methylphenylphtalides

von

Alfons Ostersetzer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Februar 1913.)

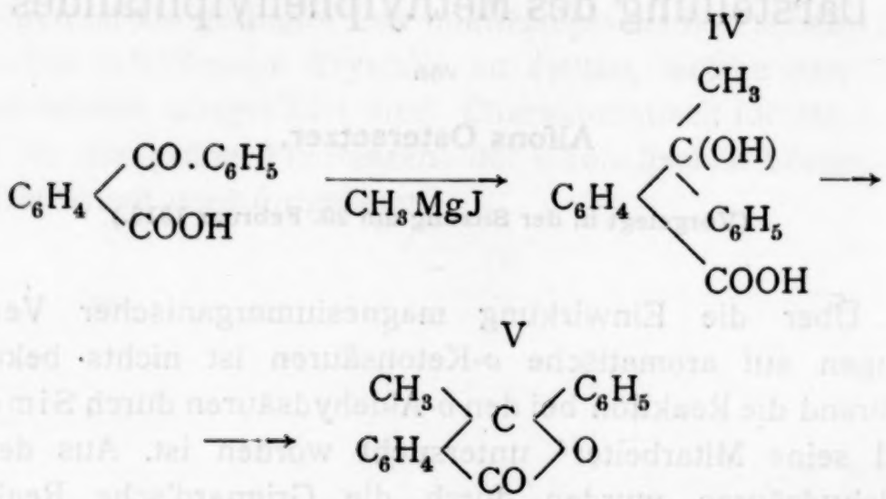
Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf aromatische *o*-Ketonsäuren ist nichts bekannt, während die Reaktion bei den *o*-Aldehydsäuren durch Simonis und seine Mitarbeiter[1] untersucht worden ist. Aus den *o*-Aldehydsäuren wurden durch die Grignard'sche Reaktion monoalkylierte Phtalide erhalten. Es war demgemäß zu erwarten, daß die gleiche Reaktion bei ihrer Anwendung auf *o*-Ketonsäuren zu dialkylierten Phtaliden führen sollte. Die Versuche sind bisher mit der *o*-Benzoylbenzoesäure (I) ausgeführt worden. Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid sollte hier zunächst zu der Oxysäure (Triphenylcarbinol-*o*-carbonsäure) (II) und durch Anhydrisierung der letzteren zum Phtalophenon (III) führen:



[1] Ber. d. d. chem. Ges., *38*, 3981; *39*, 897; *41*, 982.

Indes konnte ich in diesem Falle nur ein öliges Reaktionsprodukt erhalten.

Besser verläuft die Reaktion mit Methylmagnesiumjodid, welche hier direkt zu dem bisher unbekannten Methylphenylphtalid (V) führt. Die als Zwischenprodukt zu erwartende Alkoholsäure (IV) konnte hiebei nicht gefaßt werden:



Die Grignard'sche Reaktion wurde wie üblich in ätherischer Lösung vorgenommen, die Doppelverbindung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt und mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers verbleibt ein gelbes Öl, das völlig erstarrt. Der Körper krystallisiert aus Ligroin in schimmernden Blättchen. Er löst sich auch in wässerigem Alkohol und fällt aus diesem erst milchig, später krystallisiert aus. Der Schmelzpunkt ist 76°.

I. 0·1836 *g* Substanz gaben 0·5402 *g* CO_2 und 0·0812 *g* H_2O.
II. 0·2063 *g* Substanz gaben 0·6083 *g* CO_2 und 0·0934 *g* H_2O.
III. 0·2095 *g* Substanz gaben 0·6167 *g* CO_2 und 0·1020 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$
	I	II	III	
C.....	80·25	80·42	80·28	80·31
H.....	4·94	5·06	5·44	5·40

Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde

von

Adolf Franke und **Ernst Pollitzer.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1913.)

Die Strahlen einer Quarz-Quecksilberlampe wirken auf Formaldehydlösungen nicht nur zersetzend ein,[1] wobei sich Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlendioxyd und Methan bilden, sondern auch kondensierend,[2] wobei Glykolaldehyd und höhere Kondensationsprodukte entstehen.

Außer den gasförmigen Zersetzungsprodukten und den neutralen Kondensationsprodukten bilden sich — auch bei völligem Luftabschlusse — beträchtliche Mengen von Säure,[3] und zwar Ameisensäure.

Das Verhalten der Homologen des Formaldehydes ultravioletten Strahlen gegenüber wurde von Berthelot und Gaudechon untersucht.[4] Sie geben zusammenfassend an, daß bei der Belichtung von Aldehyden der Fettreihe vorherrschend Kohlenoxyd neben Wasserstoff und wenig Kohlendioxyd gebildet wird. Die an die Aldehydgruppe gebundenen Radikale treten zu Kohlenwasserstoffen zusammen. So entsteht aus Acetaldehyd Äthan, aus Propionaldehyd Butan.

---

1 Berthelot und Gaudechon, Compt. rend., *151*, 479.

2 Pribram und Franke, Monatshefte für Chemie, *33*, 125.

3 Pribram und Franke, l. c.

4 Compt. rend., *151*, 478.

Wir nahmen die Untersuchung der Homologen des Formaldehydes wieder auf, zunächst um festzustellen, ob auch hier, wie beim Formaldehyd, Kondensationsprodukte entstehen und ob sich Säure bildet, beziehungsweise ob Esterkondensation eintritt. Aber auch die Zersetzungsprodukte haben wir untersucht und sind hiebei zu einem wesentlich anderen Ergebnis gekommen wie Berthelot und Gaudechon.[1]

Wir haben gefunden, daß die gesättigten Aldehyde der Fettreihe $R.CHO$ fast glatt in Kohlenoxyd und den Kohlenwasserstoff RH zerfallen. So wurde aus Önanthol Kohlenoxyd und *n*-Hexan erhalten.

Des weiteren hat sich aus unseren Versuchen ergeben, daß Kondensationsprodukte bei der Belichtung entstehen. Es ist uns aber nicht gelungen, die Zusammensetzung derselben zu ermitteln, da es nicht möglich war, aus dem sicherlich sehr komplizierten Reaktionsgemisch — es findet in reichlichem Maße neben Kondensation (Verharzung) Polymerisation (Bildung von Paraldehyd) statt — einheitliche Körper abzutrennen.[2]

Hingegen konnten wir einwandfrei nachweisen, daß bei der Belichtung der Homologen des Formaldehydes, sofern Feuchtigkeit und namentlich der Sauerstoff der Luft sorgfältig ferngehalten werden, Säuren nicht gebildet werden. Pribram und Franke, welche, wie schon erwähnt, bei der Belichtung wässeriger Formaldehydlösungen die Bildung verhältnismäßig großer Säuremengen beobachteten, nehmen an, daß die Ameisen-

---

[1] Während der Niederschrift unserer Versuche, die zum Teil schon im April 1912 ausgeführt wurden, erschien eine Arbeit von Berthelot und Gaudechon (Compt. rend., *156*, 68, 233) über die Photolyse des Acetaldehydes, in welcher die Genannten im Widerspruch zu ihrer früheren Angabe mitteilen, daß neben Kohlenoxyd Methan entsteht.

[2] Es dürfte auch kaum gelingen, diese Frage in befriedigender Weise zu lösen, zunächst weil die Menge der gebildeten Produkte nur wenige Prozente des angewendeten Aldehydes beträgt, dann aber auch, weil neben Kondensation bei der Belichtung Polymerisation, Bildung von Paraldehyd, eintritt. Eine Trennung des Paraldehydes durch Destillation ist kaum durchzuführen. Die Anwendung chemischer Trennungsmethoden muß aber vermieden werden, weil dann nicht mehr festzustellen wäre, welche chemische Veränderungen dem zugesetzten Reagens und welche der Einwirkung der ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist.

säure ihre Entstehung einer intermediären Esterkondensation verdanke, welche bei Anwesenheit von Wasser zu Ameisensäure und Methylalkohol führen könnte.[1]

Da wir unsere Versuche unter Ausschluß von Wasser ausführten, war zu erwarten, daß die Kondensation bei der Bildung des Esters stehen bleibt. Deshalb haben wir besonders nach den entsprechenden Estern gesucht, dieselben aber in keinem Falle unter den Produkten finden können.

Dieses Ergebnis macht die Annahme einer intermediären Esterkondensation recht unwahrscheinlich. Möglicherweise entsteht die Ameisensäure beim Belichten des Formaldehydes aus Kohlenoxyd, welches sich unter dem Einflusse der kurzwelligen Strahlen mit Wasser zu Ameisensäure verbindet.[2]

Wir haben es nicht für überflüssig erachtet, auch das Verhalten des Benzaldehydes zu prüfen, obwohl Berthelot und Gaudechon denselben schon untersucht haben, da die Versuchsanordnung der beiden Forscher sich nicht unwesentlich von der von uns angewendeten unterscheidet.

In Übereinstimmung mit den Angaben der Genannten gibt Benzaldehyd keine gasförmigen Zersetzungsprodukte. Um nun zu sehen, wie sich die Aldehydgruppe in der Seitenkette verhalte, wurde Zimtaldehyd belichtet. Auch hier trat keine Gasentwicklung ein.

Überrascht hat uns das Verhalten des Crotonaldehydes, der nur Spuren von Gas entwickelte. Es scheint demnach der glatte Zerfall des Moleküls *R*.CHO in CO und *R*.H nur für die gesättigten, aliphatischen Aldehyde charakteristisch zu sein.

Zu den Versuchen wurde eine Quarz-Quecksilberlampe (220 Volt, $3^1/_2$ Ampère) von Heräus verwendet, die sich außerordentlich bewährte, da nach über tausendstündigem Betriebe eine Verminderung der Wirksamkeit nicht zu bemerken war. Die Belichtung wurde in einem ungefähr 100 cm^3 fassenden Rundkölbchen aus Quarz vorgenommen, das bis zum Halse mit

---

[1] Pribram und Franke, Monatshefte für Chemie, *33*, 143. — Benrath, Ann. d. Chemie, *382*, 222.

[2] Auf diese Möglichkeit hat erst kürzlich Walter Löb hingewiesen. Biochem. Zeitschr., *43*, 434 (1912).

dem Aldehyd gefüllt und durch einen dichtschließenden Korkstopfen mit einem Kühler verbunden war. Die entweichenden Gase wurden über Quecksilber oder über Wasser aufgefangen. Die Entfernung von der Lampe betrug 2 bis 3 *mm*. Trotzdem stieg die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 50°. Auch wenn die Lampe den Kolben berührte, stieg die Temperatur nicht wesentlich höher.

Önanthol.

Önanthol (Kahlbaum) wurde zur Reinigung einer Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen und die bei 23 *mm* Druck zwischen 58 und 60° übergehende Fraktion für den Belichtungsversuch verwendet. Ein Teil derselben Fraktion wurde zum Vergleich in einer wohlverschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt.

Das Präparat enthielt noch etwas Säure:

1 cm^3, in 5 cm^3 Alkohol gelöst, verbrauchte 0·37 cm^3 $^1/_5$ n. Kalilauge (Indikator Phenolphtalein).

Nach 244stündiger Belichtung hatte der Säuregehalt nicht zugenommen:

1 cm^3, in 5 cm^3 Alkohol gelöst, verbrauchte 0·32 cm^3 $^1/_5$ n. KOH.

Das Vergleichspräparat, welches, wie erwähnt, in einer Stöpselflasche mit gut eingeriebenem Glasstöpsel verschlossen war, zeigte nach derselben Zeit einen deutlichen Mehrgehalt an Säure (siehe auch bei Isobutyraldehyd):

1 cm^3 verbrauchte 0·6 cm^3 $^1/_5$ n. Kalilauge.

Nachdem das Önanthol durch 24 Stunden der Bestrahlung ausgesetzt war, wurde ein kleiner, 197 cm^3 fassender Gasometer vorgelegt. Zur Füllung desselben waren etwas mehr wie 19 Stunden erforderlich. Im späteren Verlauf der Belichtung wurde die Gasentwicklung lebhafter, es wurde dieselbe Gasmenge in ungefähr 9 Stunden entwickelt.

Analysen des entwickelten Gases nach Hempel's technischer Methode.

	I.	II.	III.	IV
Verwendetes Gasvolumen	83·5 *cm³*	45·3 *cm³*	93·8 *cm³*	92·85 *cm³*
Absorbiert in der Kalipipette	0·4 *cm³* 0·48 %	0·3 *cm³* 0·66 %	2·0 *cm³* 2·13 %	3·10 *cm³* 3·34 %
Absorbiert in der Schwefelsäurepipette	0·5 *cm³* 0·60 %	0·2 *cm³* 0·44 %	1·55 *cm³* 1·65 %	3·15 *cm³* 3·39 %
Absorbiert in der Kupferchlorürpipette	75·1 *cm³* 89·93 %	42 *cm³* 92·71 %	86·45 *cm³* 92·17 %	82·9 *cm³* 89·32 %
Gasprozente, berechnet nach Abzug der von KOH und H_2SO_4 absorbierten Gase	90·90 %	93·76 %	95·81 %	95·52 %
Rest	7·5 *cm³* 8·99 %	2·8 *cm³* 6·19 %	3·8 *cm³* 4·05 %	3·7 *cm³* 3·95 %

Der nach Wegnahme des Kohlenoxydes verbleibende Gasrest wurde mit Sauerstoff gemischt und verpufft, wobei Volumkontraktion eintrat und sich reichlich Kohlendioxyd bildete.

Aus den angeführten Gasanalysen geht hervor, daß das bei der Belichtung von Önanthol entwickelte Gas fast ausschließlich aus Kohlenoxyd besteht. Die in der Kalipipette absorbierte Gasmenge ist sehr gering, es scheint aber, daß mit Zunahme der Belichtungsdauer die Menge des in der Kali- und Schwefelsäurepipette absorbierbaren Gases zunimmt. Über den geringen Gasrest, der nach Wegnahme des Kohlenoxydes bleibt, können wir keine bestimmten Angaben machen. Er enthält, da bei der Verpuffung Kohlendioxyd entstand, jedenfalls Kohlenwasserstoff.

Die ungefähr 244 Stunden lang belichtete Flüssigkeit wurde direkt aus dem Quarzkolben mit aufgesetztem Dephlegmator unter Atmosphärendruck destilliert. Da bei ungefähr

100° Zersetzung einzutreten schien, wurde die Destillation unterbrochen. Das zwischen 60 und 100° Übergegangene lieferte, nochmals destilliert, einen geringen Vorlauf und eine von 67·5 bis 72° siedende Hauptfraktion, die noch Önantholgeruch zeigte. Zur Entfernung des beigemengten Önanthols wurde ein Stückchen Ätzkali zugefügt und nach mehrstündigem Stehen über Ätzkali destilliert. So wurde eine farblose, sehr leicht bewegliche, nach Petroläther riechende Flüssigkeit (4 *g*) erhalten, die, nochmals destilliert, den Siedepunkt 66 bis 67° bei 741 *mm* zeigte (Siedepunkt des *n*-Hexans bei 744 *mm* 68·4 bis 68·8°).[1]

I. 0·1447 *g* Substanz gaben 0·4397 *g* CO_2 und 0·2071 *g* H_2O.
II. 0·1351 *g* Substanz gaben 0·4141 *g* CO_2 und 0·1978 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_{14}
	I	II	
C	82·87	83·60	83·62
H	16·01	16·38	16·39

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:

I. 0·0527 *g* Substanz; verdrängtes Luftvolumen 15·6 cm^3 bei 20·9° und 741·6 *mm* Druck.
II. 0·0790 *g* Substanz; verdrängtes Luftvolumen 23·0 cm^3 bei 20° und 741·5 *mm* Druck.

Molekulargewicht:

Gefunden		Berechnet für C_6H_{14}
I	II	
85·1	86·0	86·1

Der im Kolben nach Entfernung des Hexans verbliebene Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Hiebei ging von 61·5 bis 72° unter einem Druck von 20 *mm* die Hauptmenge — unverändertes Önanthol — über. Dann stieg die Temperatur ziemlich rasch bis über 150° und es destillierte eine kleine Menge (2 *g*) eines dickflüssigen, gelben Öles über, ohne daß ein einheitlicher Siedepunkt beobachtet werden konnte. Im Kolben blieben ungefähr 3 *g* eines dicken, braunen Öles

[1] Brühl, A., *200*, 84.

zurück, welches nach mehrstündigem Stehen sehr geringe Mengen eines sehr feinen, krystallinischen Niederschlages ausschied (Metönanthol?).

Bei der Destillation des unbelichteten Vergleichspräparates ging alles bis auf einige Tropfen von 58·5 bis 60° (23 *mm*) über.

Isobutyraldehyd.

Der zur Belichtung verwendete Aldehyd wurde aus dem aus Alkohol umkrystallisierten polymeren Aldehyd[1] gewonnen, war also frei von Aceton und vollständig trocken. Er enthielt aber noch etwas Säure:

2 cm^3 verbrauchten 0·6 cm^3 $^1/_5$n. KOH.

Nach 72stündiger Belichtung war keine Zunahme der Säure zu beobachten.

Ein unbelichtetes Vergleichspräparat enthielt nach 72stündigem Stehen im Dunkeln größere Mengen von Säure:

2 cm^3 verbrauchten 1·1 cm^3 $^1/_5$n. KOH. Wir führen diese Beobachtung hier an, weil daraus zu ersehen ist, daß der Aldehyd, obwohl er in einer gut schließenden Stöpselflasche aufbewahrt war, durch Oxydation teilweise in Säure übergeführt worden ist.

15 Stunden nach Beginn der Belichtung wurde das entwickelte Gas über Wasser im Gasometer aufgefangen. Wir verwendeten Wasser als Sperrflüssigkeit, weil dasselbe die reichlich mitgerissenen Aldehyddämpfe zurückhält. Im Verlauf von 84 Stunden wurden ungefähr 500 cm^3 Gas entwickelt.

	I.	II.
Verwendetes Gasvolumen	100 cm^3	99·5 cm^3
Absorbiert in der Kalipipette	0 cm^3 = 0 %	0 cm^3 = 0 %
Absorbiert in der Schwefelsäurepipette	1·5 cm^3 = 1·5 %	1·1 cm^3 = 1·1 %
Absorbiert in der Kupferchlorürpipette	50·5 cm^3 = 50·5 %	49·8 cm^3 = 50·05 %
Rest	48 cm^3 = 48 %	48 cm^3 = 48·84

[1] Fossek, Monatshefte für Chemie, *2*, 614; *4*, 660.

Ein Teil des übriggebliebenen Gases wurde mit Sauerstoff gemischt und verpufft, wobei sich reichlich Kohlendioxyd bildete.

Das bei der Belichtung von Isobutyraldehyd entstehende Gas besteht demnach gerade zur Hälfte aus Kohlenoxyd, woraus ersichtlich ist, daß der Zerfall des Moleküles $C_3H_7 . CHO$ in CO und C_3H_8 recht glatt verläuft.

Zwei Aldehydproben,[1] zusammen 190 cm^3, von welchen die eine über 300 Stunden, die andere 100 Stunden belichtet war, wurden durch Erhitzen im Wasserbade und dann im Glycerinbade auf 120° von unverändertem Aldehyd und auch von Paraldehyd, der bei dieser Temperatur bei Gegenwart von Säure entpolymerisiert wird, befreit. Die durch Belichtung entstandenen Produkte blieben als dickflüssiges, gelbes Öl (ungefähr 5 g) von eigentümlichem Geruche, der an den des Oktoglykols aus Isobutyraldehyd erinnerte, zurück. Bei der Destillation im Vakuum (10 *mm*) wurden drei Fraktionen aufgefangen (60 bis 84°, 85 bis 115°, 116 bis 137°). Über 130° war Zersetzung bemerkbar. Ein konstanter Siedepunkt konnte nicht beobachtet werden. Wie schon eingangs erwähnt, gelang es nicht, trotz wiederholter fraktionierter Destillation zu einer einheitlichen Substanz zu kommen.[2] Wir konnten nur feststellen, daß Isobuttersäureisobutylester, welcher bei 145° siedet und sich durch seinen Geruch leicht nachweisen lassen müßte, nicht unter den gebildeten Körpern vorhanden ist.

---

[1] In einer dritten Probe, die sehr lange belichtet wurde (ungefähr 240 Stunden), hatte sich so viel Paraldehyd gebildet, daß der Kolbeninhalt nach dem Abkühlen von den charakteristischen langen Nadeln ganz durchsetzt war.

[2] Wir haben eine Fraktion (160 bis 170° bei 740 *mm*), ein gelbes, leicht bewegliches Öl, analysiert und dabei Zahlen erhalten, welche auf einen Körper $C_6H_{12}O_2$ stimmen. Desgleichen wurde eine Fraktion, welche im Vakuum von 125 bis 133° destillierte, analysiert. Von einer detaillierten Wiedergabe der Analysenresultate glauben wir absehen zu können, da wir keinen Anhaltspunkt für die Einheitlichkeit des Analysenmateriales haben. Aus der Fraktion 125 bis 133°, einem dicken farblosen Öl, wurde bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck eine kleine Menge eines bei 190° siedenden Körpers erhalten, der in der Vorlage erstarrte und gegen 90° (unscharf) schmolz. Zur Identifizierung dieser Produkte wäre eine Wiederholung der Versuche mit größeren Substanzmengen erforderlich.

Bei der Destillation eines Vergleichspräparates, welches mehrere Tage im Dunkeln aufbewahrt worden war, ging die Hauptmenge zwischen 64 und 68° über. Dann stieg die Temperatur bis 150° und es zeigten sich weiße Dämpfe im Kolben, worauf die Destillation unterbrochen wurde. Der Kolbenrückstand erstarrt auf Zusatz von Wasser zu den für Paraisobutyraldehyd charakteristischen Nadeln, die auch den Schmelzpunkt des polymeren *i*-Butyraldehydes zeigten (60 bis 61°). Es ist daraus zu ersehen, daß die Bildung von Paraldehyd auch ohne Belichtung beim längeren Stehen erfolgt, eine Tatsache, die im hiesigen Laboratorium schon öfter beobachtet wurde. Durch die ultravioletten Strahlen scheint der Vorgang nur beschleunigt zu werden.

Es wurde auch eine wässerige Lösung (9 Teile Wasser 1 Teil Aldehyd) von Isobutyraldehyd belichtet. Dieselbe war etwas getrübt. Nach längerer Belichtung bildete sich ein auf der wässerigen Schicht schwimmendes gelbes Öl. Der nach 16stündiger Belichtung vorgeschaltete Gasometer, 170 cm^3 fassend, war in ungefähr 9 Stunden gefüllt. Als Sperrflüssigkeit wurde Wasser verwendet. Später war die Gasentwicklung sehr träge. Die Zusammensetzung des Gases war erst nach längerer Belichtung dieselbe wie beim trockenen Aldehyd.

	Zuletzt aufgefangene Probe
Verwendetes Gasvolumen	46·6 cm^3
Absorbiert in der Kalipipette	1·1 cm^3 2·36 %
Absorbiert in der Schwefelsäurepipette	1·3 cm^3 2·79 %
Absorbiert in der Kupferchlorürpipette	21·1 cm^3 45·28 %
Gasprozente, berechnet nach Abzug der von KOH und H_2SO_4 absorbierten Gase	47·74 %
Rest	23·1 cm^3 49·57 %
Gasprozente, berechnet nach Abzug der von KOH und H_2SO_4 absorbierten Gase	54·72 %

Bei der Verpuffung mit Sauerstoff entstanden reichliche Mengen von Kohlendioxyd.

Propionaldehyd.

Der zur Belichtung verwendete Aldehyd war über Chlorcalcium getrocknet und frisch destilliert (Siedepunkt 50 bis 52°). Er enthielt etwas Säure: 2 cm^3 verbrauchten, in Alkohol gelöst, 0·45 cm^3 $^1/_5$n. KOH. Nach 122stündiger Belichtung war keine Zunahme des Säuregehaltes zu beobachten. Das sich entwickelnde Gas wurde einen Tag nach Beginn des Versuches aufgefangen. Der vorgelegte Gasometer, welcher 197 cm^3 faßte, war in ungefähr 7 Stunden gefüllt (Sperrflüssigkeit: Wasser).

	I.	II.
Verwendetes Gasvolumen [1]	41·6 cm^3	49·5 cm^3
Absorbiert in der Kalipipette	— 0 %	0·3 cm^3 0·61 %
Absorbiert in der Schwefelsäurepipette	0·4 cm^3 0·96 %	0·2 cm^3 0·4 %
Absorbiert in der Kupferchlorürpipette	20·8 cm^3 50 %	25·6 cm^3 51·71 %
Gasprozente, berechnet nach Abzug der von KOH und H_2SO_4 absorbierten Gase	50·49 %	52·24 %
Rest	20·4 cm^3 49·05 cm^3	23·4 cm^3 47·28 %
Gasprozente, berechnet nach Abzug der von KOH und H_2SO_4 absorbierten Gase	49·51 %	47·76 %

Bei der Verpuffung des Gasrestes mit Sauerstoff entstanden reichliche Mengen von Kohlensäure.

Eine 257 Stunden lang belichtete Aldehydprobe (100 cm^3) wurde unter Atmosphärendruck destilliert. Dabei ging die Hauptmenge, unveränderter Aldehyd, im kochenden Wasserbade über. Der Rückstand (ungefähr 4 g) wurde im Vakuum destilliert. Von 47 bis 130° ging die Hauptmenge über, ohne daß

[1] Dem Gasgemisch war auch Aldehyddampf beigemengt, welcher beim Umschwenken der Gasbürette vom Sperrwasser absorbiert wurde.

ein konstanter Siedepunkt beobachtet werden konnte. Im Kolben verblieb ein dickes, dunkel gefärbtes Öl. Trotz wiederholter Destillation, wobei jedesmal harzige Rückstände blieben, gelang es nicht, eine Fraktion mit einheitlichem Siedepunkte zu erhalten. Schließlich wurden 4 Fraktionen abgetrennt (bis 60°; 60 bis 76°; 76 bis 90°; 90 bis 100°).

Fraktion I war dunkel gefärbt, II, III und IV schwach gelblich. Über Nacht wurden sie ebenfalls dunkler; nach einiger Zeit trat bei allen Fraktionen wieder Aufhellung der Farbe ein.

Fraktion 76 bis 90° (die Propionaldol [Siedepunkt 94 bis 96° bei 23 *mm*] enthalten konnte) wurde analysiert.

0·1693 *g* Substanz gaben 0·3871 *g* CO_2 und 0·1482 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_6O)_2$
C	62·35	62·01
H	9·792	10·42

0·1722 *g* Substanz (Fraktion 90 bis 100°) gaben 0·4021 *g* CO_2 und 0·1529 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C_3H_6O)
C	63·68	62·01
H	9·93	10·42

Die Fraktion I (im Vakuum bis 60°) wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes alles von 60 bis 120°, ohne konstanten Siedepunkt zu zeigen, überging. Das Destillat (1 *g*) enthielt keinen Propionsäurepropylester, der durch seinen charakteristischen Geruch leicht zu erkennen wäre.

Ebenso zeigt die Fraktion 60 bis 76° (21 *mm*), unter Atmosphärendruck destilliert, keinen konstanten Siedepunkt.

Ein unbelichtetes Vergleichspräparat wurde nach 260stündigem Stehen im Dunkeln destilliert, wobei die Hauptmenge bei 50° und etwas höher überging. Der geringe Rest (offenbar etwas Paraldehyd) wurde zuerst aus dem kochenden Wasserbade, dann über freier Flamme destilliert, wobei die Temperatur schließlich auf 131° stieg.

Acetaldehyd hatte sich nach ungefähr 60stündigem Belichten gelb gefärbt. Von einer näheren Untersuchung des reichlich entwickelten Gases sowie der belichteten Flüssigkeit wurde abgesehen. Bei der Belichtung von Paraldehyd zeigte sich schwache Gasentwicklung. Nach 71stündiger Dauer der Belichtung wurde destilliert, wobei bis auf einige gelb gefärbte Tropfen alles beim richtigen Siedepunkte (122·5 bis 124°) überging. Säure hatte sich nicht gebildet.

Crotonaldehyd (Siedepunkt 100 bis 105°). Der Säuregehalt vor der Belichtung betrug: 2 cm^3 verbrauchten 0·31 cm^3 $^1/_5$n. KOH. Nach längerer Belichtung (40 Stunden) verbrauchten 2 cm^3 Aldehyd 0·5 cm^3 $^1/_5$n. KOH. Die Gasentwicklung war auch nach längerer Belichtung minimal, in 24 Stunden kaum 1 cm^3. An dem der Lampe zunächst liegenden Teile des Kolbens wurde eine harzige Masse abgeschieden, die sich in Alkohol und Äther nicht löste.

Der Benzaldehyd, frisch destilliert (Siedepunkt 176 bis 180°) enthielt noch etwas Säure: 2 cm^3 verbrauchen 1·9 cm^3 $^1/_5$n. KOH.

Nach 98stündiger Belichtung: 2 cm^3 Aldehyd verbrauchen 2·1 cm^3 $^1/_5$n. Kalilauge.

2 cm^3 eines unbelichteten Vergleichspräparates verbrauchten nach 98stündigem Stehen im Dunkeln 2·13 cm^3 $^1/_5$ n. Kalilauge.

Bei der Belichtung färbte sich die Flüssigkeit intensiv rotgelb. Gasentwicklung trat nicht ein. Der belichtete Aldehyd zeigte den Siedepunkt 174 bis 182°. Ein dickflüssiger rötlicher Rückstand blieb im Kolben.

Das unbelichtete Vergleichspräparat ging bei der Destillation zwischen 174·5 bis 189° über. Der kleine, gelblich gefärbte Rest erstarrte zu Benzoesäure.

Zimtaldehyd (Siedepunkt 130·5 bis 135° bei 14·5 *mm* Druck). 2 cm^3 Aldehyd (gelöst in 2 cm^3 Alkohol) verbrauchten 5·38 cm^3 $^1/_{10}$n. Kalilauge, nach zirka viertägiger Belichtung 5·33 cm^3 $^1/_{10}$n. Kalilauge. Während der Bestrahlung war keine Gasentwicklung zu beobachten.

Die Hauptmenge des belichteten Präparates, welches eine etwas dunklere Färbung angenommen hatte, ging bei der Destillation im Kohlensäurestrom zwischen 143 bis 150° unter einem Drucke von 30·5 *mm* über. Im Kolben blieb ein geringer, intensiv roter Rückstand.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf die Dioxybenzoesäuren

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Februar 1913.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Substitutionsprodukte der Dioxybenzoesäuren war es mir aufgefallen, daß gerade die unbeständigste derselben, diejenige, die beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung am leichtesten die Carboxylgruppe in Form von Kohlendioxyd abspaltet, gegenüber konzentrierter, ja selbst rauchender Salpetersäure große Widerstandsfähigkeit aufweist. Es ist dies die β-Resorcylsäure, die sich mit Leichtigkeit in Mono- und Dinitro-β-resorcylsäure überführen läßt, ohne daß trotz der Heftigkeit der Reaktion die Carboxylgruppe abgespalten wird. Die Dinitro-β-resorcylsäure gibt allerdings leicht Kohlendioxyd ab und dies ist auch der Grund, daß bei ihrer Darstellung mittels rauchender Salpetersäure immer etwas Styphninsäure erhalten wird, immerhin bleibt aber die Hauptmasse unzersetzt.

Bei der in bezug auf die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe weitaus beständigeren Gentisinsäure gelang mir seinerzeit[1] die Nitrierung durch Salpetersäure nicht, ich konnte zwar die Bildung einer Nitrogentisinsäure indirekt beweisen, die Reindarstellung gelang mir aber infolge der schwierigen Trennung von der als Hauptreaktionsprodukt entstehenden Oxalsäure

[1] Monatshefte für Chemie, *30*, 255 (1909).

nicht. Im vergangenen Sommer hat nun A. Klemenc[1] durch Nitrierung des Diacetylgentisinsäuremethylesters und darauffolgende Verseifung die Nitrogentisinsäure in relativ guter Ausbeute erhalten und ich konnte an einer mir von Herrn Klemenc freundlich zur Verfügung gestellten Probe feststellen, daß diese beim Kochen mit Wasser kein Kohlendioxyd abgibt und auch beim Kochen mit Anilin nicht wesentlich stärker zersetzt wird (83% in 1 Stunde) als die Bromgentisinsäure (78% in 1 Stunde). Es stand demnach fest, daß nicht die verschiedene Festigkeit, mit der die Carboxylgruppe gebunden ist, sondern die verschiedene Widerstandsfähigkeit gegenüber dem oxydierenden Einfluß der Salpetersäure maßgebend sein muß. Ich habe nun alle Dioxybenzoesäuren unter genau denselben Bedingungen der Einwirkung von Salpetersäure (Dichte 1·4) ausgesetzt und dabei zunächst gefunden, daß alle jene, die sich vom Brenzcatechin und Hydrochinon ableiten, dabei fast vollständig zu Oxalsäure oxydiert werden. Aber auch die drei vom Resorcin sich ableitenden Säuren zeigen ein ungleiches Verhalten. Die α-Resorcylsäure, die in bezug auf die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe die beständigste aller Dioxybenzoesäuren ist, liefert ebenfalls sehr große Mengen Oxalsäure, die γ-Resorcylsäure reagiert stürmisch unter Bildung eines Trinitroderivates, das sich mit ziemlicher Sicherheit von einer Monooxybenzoesäure ableitet, während die β-Resorcylsäure erst beim Erwärmen oder nach Zugabe von rauchender Salpetersäure unter Bildung der Mononitro-β-resorcylsäure reagiert. Es erscheint nun auffallend, daß gerade bei jenen Dioxybenzoesäuren der nitrierende Einfluß der Salpetersäure überwiegt, bei denen die beiden Metastellungen zur Carboxylgruppe unbesetzt sind und überdies mindestens ein Hydroxyl zu diesen Stellungen paraständig ist. Da ich zeigen konnte,[2] daß Nitrogruppen, die zu Carboxyl meta- und gleichzeitig zu Hydroxylgruppen paraständig sind, die also jene Stellung einnehmen, wohin sie die richtenden Einflüsse von Carboxyl und Hydroxyl gleichzeitig verweisen, auch der

[1] Monatshefte für Chemie, *33*, 899 (1912).

[2] Monatshefte für Chemie, *34*, 365 (1913).

Carboxylgruppe die größte Festigkeit verleihen, dürfte dies gewiß kein zufälliges Zusammentreffen sein.

Interessant ist auch, daß bei der γ-Resorcylsäure eher eine Hydroxylgruppe durch die Nitrogruppe ersetzt wird, als daß Carboxyl abgespalten wird oder drei Nitrogruppen nebeneinander zu stehen kommen. Diese Erscheinung, daß die Hydroxylgruppe bei der Nitrierung leichter abgespalten wird als die Carboxylgruppe, steht nicht vereinzelt da, denn gelegentlich der Untersuchung der Einwirkung von sogenanntem Salpetrigsäureanhydrid auf Protocatechusäure in ätherischer Lösung erhielt Max Gruber[1] nebst anderen Produkten auch eine Mononitromonooxybenzoesäure.

Einführung von Brom in die Parastellung zur Carboxylgruppe setzt die Oxydierbarkeit der α-Resorcylsäure so weit herab, daß jetzt ohne Schwierigkeit mittels Salpetersäure von derselben Konzentration wie bei den früheren Versuchen eine Dinitrobrom-α-resorcylsäure erhalten werden kann.

Sowohl bei der α-Resorcylsäure wie auch bei der Protocatechusäure wurden außer Oxalsäure auch noch andere Reaktionsprodukte isoliert.[2]

Bei der α-Resorcylsäure konnte in allerdings sehr geringer Menge eine stickstoffreiche Verbindung erhalten werden, deren Menge aber leider zur genauen Untersuchung um so weniger ausreichte, als die Substanz offenbar noch unrein war, auf jeden Fall enthält sie aber mehrere Nitrogruppen.

Protocatechusäure liefert in verschwindend kleiner Ausbeute ein stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt, das vermutlich ein Orthobenzochinonderivat ist, und zwar scheint ein Tetranitrobenzochinon vorzuliegen. Derivate dieses Orthobenzochinons (Tetrachlor-, beziehungsweise Tetrabrom-*o*-chinon) sind bei intensiven Chlorierungen und Bromierungen von Brenzcatechin erhalten worden, es wäre demnach durchaus nicht auffallend, wenn intensive Nitrierung den analog gebauten Nitrokörper liefern würde. Das mutmaßliche Tetranitro-*o*-chinon

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges., XII, 514 (1879).

[2] Da es sich bloß um die Feststellung handelte, ob die oxydierende oder die nitrierende Wirkung der Salpetersäure überwiegt, wurde kein Gewicht darauf gelegt, alle Reaktionsprodukte zu gewinnen.

wurde in zwei isomeren Formen, einer gelben und einer roten, erhalten, die Verbindung erinnert also auch in dieser Hinsicht an das *o*-Chinon, das ebenfalls in zwei isomeren Formen existiert. Vielleicht gelingt es, durch Abänderung der Reaktionsbedingungen oder durch Verwendung von Brenzcatechin als Ausgangsmaterial größere Mengen dieses interessanten Stoffes herzustellen und so seine nähere Untersuchung zu ermöglichen.

Die große Haftfestigkeit der Carboxylgruppe in der Gentisinsäure und der α-Resorcylsäure ließen es wahrscheinlich erscheinen, daß die Darstellung der Mononitrosubstitutionsprodukte gelingen müsse, wenn die oxydierende Wirkung der Salpetersäure möglichst verhindert wird. Ich habe daher versucht unter Beschränkung auf die theoretisch nötige Menge Salpetersäure bei Anwendung wasserfreier Lösungsmittel die Nitrierung durchzuführen und habe dabei tatsächlich die entsprechenden Mononitrodioxybenzoesäuren erhalten können.

Gentisinsäure lieferte bei Verwendung von vollkommen reinem Äther in so guter Ausbeute die Nitrogentisinsäure, daß es jedenfalls weitaus vorzuziehen ist, die Verbindung auf diesem Wege und nicht auf dem von Klemenc angegebenen Umwege herzustellen.

α-Resorcylsäure gibt bei Nitrierung in eisessigsaurer Lösung Mononitro-α-resorcylsäure, zur Darstellung der Verbindung in größerer Menge ist aber die Ausbeute viel zu schlecht, hier scheint eben selbst unter diesen Verhältnissen die Reaktion zu leicht in anderer Richtung zu verlaufen.

Zum Schlusse fühle ich mich noch zu der Feststellung verpflichtet, daß die Durchführung vorliegender Arbeit nur unter Verbrauch unverhältnismäßig großer Mengen kostspieligen Materials möglich gewesen wäre, wenn die ausgezeichneten Methoden der Mikroelementaranalyse von Prof. Dr. Pregl nicht zur Anwendung hätten kommen können, und ich danke sowohl Herrn Prof. Dr. Pregl wie den Herren Dr. Edlbacher, Dr. Lieb und Dr. Schwinger auch an dieser Stelle für die freundliche Durchführung einer Reihe von Analysen nach der genannten Methode.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Salpetersäure auf Protocatechusäure [3, 4-Dioxybenzencarbonsäure (1)].

a) 5 *g* Protocatechusäure wurden mit einigen Kubikzentimetern Salpetersäure (Dichte 1·4) übergossen, nach Ablauf der äußerst stürmischen Reaktion etwas Wasser hinzugefügt und dann bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockene verdunsten gelassen. Der Rückstand ging beim Behandeln mit Wasser bis auf eine sehr geringe Menge einer gelben Substanz in Lösung; aus dieser Lösung konnten reichliche Mengen von Oxalsäure gewonnen werden.

Die gelbe Substanz wurde aus heißem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in orangeroten Nadeln erhalten, die sich beim starken Erhitzen zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. In kaltem Wasser sind die Krystalle schwer löslich, sie erteilen dem Wasser aber eine deutliche gelbe Färbung. Schütteln mit Sodalösung bewirkt zwar Gelbfärbung derselben, aber keine Lösung und auch mit der Lupe ließ sich keine Entwicklung von Kohlendioxyd erkennen; die Färbung ist also offenbar nur auf die Löslichkeit in Wasser zurückzuführen. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung keine Färbung.

Die Analyse (Dr. Lieb) führte zu folgenden Zahlen:

I. 2·21 *mg* Substanz gaben bei 19° und 712 *mm* 0·398 cm^3 N.
II. 2·375 *mg* Substanz gaben bei 19° und 712 *mm* 0·425 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_6H_2N_4O_{10}$	$C_6N_4O_{10}$
N	19·72	19·60	19·31	19·45

Da Tetrabrom- und Tetrachlorbrenzcatechin durch Salpetersäure leicht zu den entsprechenden Chinonderivaten oxydiert werden, ist auch hier die Bildung von Tetranitro-*o*-chinon wahrscheinlicher als die von Tetranitrobrenzcatechin, abgesehen davon, daß auch die Stickstoffbestimmung mit dieser Annahme besser übereinstimmt.

b) 5 *g* Protocatechusäure wurden in Eisessig gelöst und tropfenweise mit der für den Eintritt einer Nitrogruppe berechneten Menge Salpetersäure (Dichte 1·4) versetzt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Rückstand mit wenig Wasser verrieben, wobei bis auf einen geringen Rest alles in Lösung ging. Die Lösung enthielt auch in diesem Falle Oxalsäure.

Der ungelöste Rückstand wurde aus heißem Wasser einmal umkrystallisiert und dabei in gelben Nadeln erhalten, die bei der Analyse (Dr. Edlbacher) folgende Werte lieferten.

3·365 *mg* Substanz gaben bei 20° und 713 *mm* 0·615 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6N_4O_{10}$
N	19·98	19·45

Die Verbindung hatte also dieselbe Zusammensetzung wie die bei Versuch *a* erhaltene Substanz; möglicherweise hängt die Farbe von den Bedingungen, unter denen die Ausscheidung aus der Lösung erfolgt, ab.

Anmerkung: Ich habe versucht durch tropfenweisen Zusatz der für die Einführung einer Nitrogruppe nötigen Menge konzentrierter Salpetersäure auf die gelinde erwärmte wässerige Lösung der Protocatechusäure zu Nitroderivaten derselben zu gelangen, hatte dabei aber ebensowenig Erfolg wie bei der Verwendung ätherischer Lösungen. Ich erhielt unter diesen Bedingungen stets saure, stickstofffreie Reaktionsprodukte, die noch die blaugrüne Eisenreaktion gaben, sich aber durch die übrigen Eigenschaften schon wesentlich von der Protocatechusäure unterschieden. Die Aufklärung der Natur dieser Stoffe soll einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.[1]

Brenzcatechin-*o*-carbonsäure [2, 3-Dioxybenzencarbonsäure (1)]

lieferte bei der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure in heftiger Reaktion lediglich Oxalsäure, wobei jedoch betont

[1] Leider mußte mit Rücksicht auf die geringe Menge eine nähere Untersuchung unterlassen werden.

werden muß, daß mit Rücksicht auf das kostspielige Ausgangsmaterial an eine genaue Feststellung solcher leicht löslicher Reaktionsprodukte, die nur in verhältnismäßig kleinen Mengen entstehen, nicht gedacht werden konnte.

Einwirkung von Salpetersäure auf α-Resorcylsäure [3, 5-Dioxybenzencarbonsäure (1)].

a) 5 *g* α-Resorcylsäure wurden mit Salpetersäure (Dichte 1·4) übergossen, nach Aufhören der stürmischen Reaktion Wasser zugesetzt und die Lösung verdunsten gelassen. Der Rückstand bestand größtenteils aus Oxalsäure, enthielt aber auch geringe Mengen von gelben Krystallen, die durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser leicht von der Oxalsäure getrennt werden konnten. Die gelben Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Wie ihre Analyse zeigte, waren sie keine einheitliche Verbindung, vor allem waren sie aschehaltig[1] und verloren diesen Aschengehalt auch nicht beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zugabe von etwas Salpetersäure.

Die Analysen (Dr. Edlbacher und Dr. Lieb) ergaben:

I. 3·738 *mg* Substanz hinterließen 0·8 *mg* Asche und gaben 0·82 *mg* H_2O und 4·33 *mg* CO_2.

II. 2·470 *mg* Substanz gaben bei 19° und 712 *mm* 0·33 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden[2]		Berechnet für $C_7H_3N_3O_{10}$
	I	II	
Asche.....	2·14	—	—
H	2·43	—	1·04
C .....31·59		—	29·06
N	—	14·64	14·53

[1] Der Aschengehalt rührte daher, daß die Substanz zur Trennung von beigemengter sirupöser Masse auf eine Tonplatte gestrichen worden war, wobei offenbar eine Salzbildung eintrat; die Schwerlöslichkeit der Verbindung läßt diese Trennungsmethode als überflüssig erscheinen, doch war sie leider zu spät erkannt worden.

[2] Bezogen auf aschehaltige Substanz.

Die Analysen würden noch am ehesten auf die Bildung einer Trinitro-α-resorcylsäure hinweisen, eine Entscheidung könnten natürlich nur neue Versuche bringen. Solche Versuche wurden deshalb unterlassen, weil keine Substanz mehr zur Verfügung stand und mit Rücksicht auf den Zweck vorliegender Arbeit die Feststellung genügte, daß eine teilweise Nitrierung stattgefunden hatte.

b) 5 *g* α-Resorcylsäure wurden in vollkommen reinem Äther gelöst und die für die Einführung einer Nitrogruppe berechnete Menge Salpetersäure (Dichte 1·4) tropfenweise zugesetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine blasige, zähe Masse, die nach Verreiben mit Wasser ein gelbes Pulver ungelöst zurückließ. Beim Umkrystallisieren desselben aus heißem Wasser wurden dunkelrote Nadeln erhalten, die beim Erhitzen sich gegen 210° unter Gasentwicklung zersetzen. In kaltem Wasser lösen sich die Krystalle nur schwer, hingegen sehr leicht in heißem, ebenso auch in Alkohol und Äther. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung rötlichbraun.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen.

I. (Dr. Schwinger) 3·975 *mg* Substanz gaben 0·91 *mg* H_2O und 6·225 *mg* CO_2.

II. (Dr. Edlbacher) 2·400 *mg* Substanz gaben bei 18° und 713 *mm* 0·155 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_5NO_6$
	I	II	
C	42·71	—	42·21
H	2·56	—	2·51
N	—	7·10	7·06

Es war demnach Mononitro-α-resorcylsäure gebildet worden, allerdings war die Ausbeute sehr gering.

Einwirkung von Salpetersäure auf γ-Resorcylsäure [2, 6-Dioxybenzencarbonsäure (1)].

1 *g* γ-Resorcylsäure wurde mit Salpetersäure (Dichte 1·4) übergossen; nach Aufhören der äußerst stürmischen Reaktion

wurde Wasser zugesetzt und die so erhaltene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und dabei ein braunrotes Pulver erhalten, das unter dem Mikroskop auf einer Seite zugespitzte Nadeln erkennen ließ. Beim Erhitzen der Substanz trat allmählich Zersetzung ein, die bei 240° zu starkem Aufschäumen führte.

In Wasser löst sich die Verbindung schon in der Kälte in merklicher Menge, sehr leicht aber beim Erwärmen. Alkohol und Eisessig lösen auch in der Hitze nur geringe Mengen, hingegen ist Äther ein ziemlich gutes Lösungsmittel. Natriumcarbonat löst unter lebhafter Entwicklung von Kohlendioxyd.

Die Analyse (Dr. Edlbacher) führte zu folgenden Werten.

I. 4·23 *mg* Substanz gaben bei 18° und 714 *mm* 0·599 cm^3 N.
II. 3·34 *mg* Substanz gaben bei 18° und 714 *mm* 0·476 cm^3 N.
III.[1] 2·85 *mg* Substanz gaben bei 17° und 721 *mm* 0·394 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für		
	I	II	III	$C_6H_3N_3O_8$	$C_7H_3N_3O_{10}$	$C_7H_3N_3O_9$
N	15·61	15·70	15·43	17·14	14·53	15·40

Es ist demnach voraussichtlich unter Abspaltung einer Hydroxylgruppe eine Trinitromonooxybenzoesäure gebildet worden.

Einwirkung von Salpetersäure auf Gentisinsäure [2, 5-Dioxybenzencarbonsäure (1)].

2 *g* Gentisinsäure wurden in absolut wasser- und alkoholfreiem Äther gelöst und unter Eiskühlung die für die Einführung einer Nitrogruppe berechnete Menge Salpetersäure (Dichte 1·4) tropfenweise zugesetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde mit wenig Wasser verrieben und das ausgeschiedene gelbe Pulver sofort auf der Pumpe abfiltriert. Es liefert nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser kugelige,

[1] Diese Substanz war aus der Mutterlauge der ersten Ausscheidung gewonnen worden.

gelbe Krystalldrusen, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen und auch in den übrigen physikalischen Eigenschaften mit der Nitrogentisinsäure von Klemenc übereinstimmen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·4141 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0·0630 *g* H_2O.[1]

II. 0·3511 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 22·8 cm^3 N bei 18° und 738 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_7H_5NO_6+2H_2O$	$C_7H_5NO_6$
H_2O	14·97	—	15·21	—
N	—	7·28	—	7·03

Die Ausbeute an reiner Nitrogentisinsäure betrug etwa 30% der theoretischen, dürfte sich aber bei größerer Verdünnung durch Äther noch etwas erhöhen lassen. Wird nach dem Verdunsten des Äthers mit dem Wasserzusatz längere Zeit gewartet oder mit dem Wasser zu lange stehen gelassen, so vermindert sich die Ausbeute beträchtlich, da, trotzdem mit den berechneten Mengen gearbeitet wurde, doch noch immer etwas freie Salpetersäure vorhanden ist, die dann oxydierend wirkt. Auch Verwendung von wasser- oder alkoholhaltigem Äther muß vermieden werden, da sonst das Gelingen der Reaktion in Frage gestellt wird.

[1] Klemenc erwähnt den Krystallwassergehalt der Nitrogentisinsäure nicht.

Katalytische Studien. IV.

$H^{\cdot}$-Ionen-Katalyse und -Autokatalyse der katalytisch abgelenkten Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfat-Reaktion

von

E. Abel.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Februar 1913.)

Inhalt: *A.* Einleitung. *B.* Abhängigkeit der Katalyse von der $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration. *C.* Autokatalyse. *D.* Mechanismus der $H^{\cdot}$-Ionen-Katalyse. *E.* Schlußbemerkung. *F.* Zusammenfassung der Ergebnisse. *G.* Anhang von E. Abel und G. Baum.

A. Einleitung.

In einer vorausgegangenen Studie[1] habe ich in Gemeinschaft mit G. Baum gezeigt, daß die von mir[2] untersuchte Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat in Gegenwart von Molybdänsäure aus der Richtung zur niedrigsten Oxydationsstufe, dem Tetrathionat, in die Richtung zur höchsten Stufe, dem Sulfat, abgelenkt wird, und daß unter diesen Verhältnissen die Reaktionsgeschwindigkeit bei kleiner (und konstant gehaltener) $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration ($[H^{\cdot}]$ etwa $<3.10^{-6}$) durch die simultanen Differentialgleichungen gegeben ist:

$$\frac{dx}{dt} = 1{\cdot}53\,[(H_2O_2) - x - y]\left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8}\right] \quad (25^\circ\,C.)$$

$$\frac{dy}{dt} = 1{\cdot}5.10^3[MoO_3]\left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8}\right],$$

[1] Katalytische Studien, III. Diese Sitzungsberichte, *121*, Abt. II b, (1912), 1383.

[2] Diese Sitzungsberichte, *116*, Abt. II b, Juli 1907.

sofern die Zeit in Minuten gezählt ist, $[MoO_3]$ die Konzentration von Molybdat in Grammolen, die rund geklammerten Größen die Anfangskonzentrationen von H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ in Gramm-Äquivalenten $\left(\frac{(H_2O_2)}{2}, (Na_2S_2O_3)\right)$ pro Liter bedeuten und x und y die auf die Tetrathionat-, beziehungsweise Sulfatbildung entfallenden Anteile von Wasserstoffsuperoxyd sind, gleichfalls ausgedrückt in Äquivalenten $\left(\frac{(H_2O_2)}{2}\right)$ pro Liter.

Beide Parallelreaktionen werden durch $H^{\cdot}$-Ionen beschleunigt, allerdings in sehr ungleicher Weise; denn während nach meiner seinerzeitigen Mitteilung[1] der $H^{\cdot}$-Ionen-Einfluß auf die Tetrathionatbildung ein nur ganz geringfügiger ist und daher innerhalb weiter Grenzen einfach vernachlässigt werden kann, wird, wie im folgenden gezeigt werden soll und teilweise auch schon aus der vorangegangenen Publikation hervorgeht, die Sulfatbildung durch $H^{\cdot}$-Ionen außerordentlich stark katalysiert, derart, daß das Aufteilungsverhältnis zwischen den beiden Reaktionsprodukten durch wachsenden $H^{\cdot}$-Ionen-Gehalt beliebig weit zugunsten des Sulfats verschoben werden kann.

Da weiterhin die Sulfatreaktion gemäß der Gleichung

$$4H_2O_2 + S_2O_3'' \rightarrow 2SO_4'' + 2H^{\cdot} + 3H_2O$$

$H^{\cdot}$-Ionen selbst erzeugt, so ist deren katalytische Funktion eine autokatalytische, die jedoch auf der anderen Seite durch die $H^{\cdot}$-verbauchende Reaktion der begleitenden Tetrathionatbildung

$$H_2O_2 + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} \rightarrow S_4O_6'' + 2H_2O$$

gehemmt wird. Will man andrerseits die autokatalytische Wirksamkeit der $H^{\cdot}$-Ionen herabdrücken und bloß die katalytische hervortreten lassen, so hat man, ganz analog wie bei den bereits mitgeteilten Versuchen, die Konzentrationen an zugesetzter schwacher Säure (CH_3COOH) und ihrem Neutralsalz (CH_3COONa) so zu wählen, daß die durch den Reaktions-

[1] L. c.

ablauf bedingte Veränderung der H·-Ionen-Konzentration $\left(\frac{y}{4}-x\right)$ relativ zur vorhandenen möglichst gering ist. Mit dieser Absicht sind die zunächst angeführten Versuche unternommen, welche die

B. Abhängigkeit der Katalyse von der H·-Ionen-Konzentration

festzustellen suchen. Bezüglich der Ausführung der Versuche sei auf das in der Arbeit von Abel und Baum Gesagte verwiesen. Da bei größeren H·-Konzentrationen bereits auf mögliche Störungen infolge Einwirkung der Säure auf Thiosulfat zu achten ist und die Reaktionsgeschwindigkeit mit der H·-Konzentration stark anwächst, so gestaltete sich die Reaktionsverfolgung nicht immer ganz einfach. Die H_2O_2-Bestimmung geschah vielfach nach der in der früheren Arbeit beschriebenen, alkalisch-jodometrischen Methode, wobei jedoch eine gelegentliche Kontrolle an der Hand der zweiten Bestimmungsart nie versäumt wurde. Auch die Art der Berechnung der Versuchsergebnisse schließt sich den seinerzeit gemachten Angaben an. Im besonderen sei bemerkt, daß die Geschwindigkeitskonstante k_y der Sulfatreaktion auch hier wieder aus der mittleren Abnahme von Thiosulfat nach der Gleichung

$$k_y = {}_0k_y[MoO_3] = \frac{1}{t}\,\frac{y}{[Na_2S_2O_3]_m}$$

und der theoretische Fortschritt der Sulfatbildung ($y_{ber.}$) nach der an früherer Stelle abgeleiteten Gleichung (a = Anfangskonzentration von H_2O_2)

$$y_{ber.} = \frac{2\cdot 3}{k}\log\frac{ak+1}{(a-x-y)k+1}$$

$$\left(k = \frac{k_x}{k_y};\quad k_x = \frac{1}{t}\,\frac{x}{[H_2O_2]_m[Na_2S_2O_3]_m}\right)$$

berechnet wurde. Die in der letzten Kolumne angeführte Zahlenreihe $\left(\frac{y}{4}-x\right)$ zeigt, daß infolge der Wahl der Versuchs-

bedingungen die Änderung der H·-Ionenkonzentration während des Reaktionsablaufes hier in der Tat praktisch nicht wesentlich in Betracht kommt. In den Zahlenwerten der errechneten Konstante k_x kommt trotz mancherlei Schwankungen die (geringfügige) Beschleunigung auch der Tetrathionatreaktion durch H·-Ionen bereits merkbar zum Ausdruck.

Tabelle 1.

$MoO_3 = 4.10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 9{\cdot}9.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}01056$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00980$. $CH_3COOH = 0{\cdot}50$. $CH_3COONa = 0{\cdot}117$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·00980	—	0·01056	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0·00884	0·00096	0·00892	0·00164	0·00072	0·00092	0·00932	0·00974	1·68	(0·0129)	0·00092	—0·00074
10	0·00830	0·00150	0·00764	0·00292	0·00162	0·00130	0·00905	0·00910	1·58	0·0179	0·00171	—0·00090
14	0·00780	0·00200	0·00640	0·00416	0·00247	0·00169	0·00880	0·00848	1·62	0·0200	0·00248	—0·00107
17	0·00756	0·00224	0·00572	0·00484	0·00297	0·00187	0·00868	0·00814	1·60	0·0198	0·00295	—0·00113
20	0·00726	0·00254	0·00486	0·00570	0·00361	0·00209	0·00853	0·00771	1·58	0·0211	0·00355	—0·00119
23	0·00702	0·00278	0·00426	0·00630	0·00402	0·00228	0·00841	0·00741	1·59	0·0208	0·00400	—0·00127
31	0·00654	0·00326	0·00288	0·00768	0·00505	0·00263	0·00817	0·00672	1·53	0·0200	0·00509	—0·00137
38	0·00620	0·00360	0·00148	0·00908	0·00625	0·00283	0·00800	0·00602	1·54	0·0205	0·00628	—0·00127
58	0·00598	0·00382	0·00056	0·01000	0·00705	0·00295	0·00789	0·00556	(1·16)	(0·0154)	0·00684	—0·00119
								Mittel.....	1·59	0·0200		—0·00112
									$k = 79{\cdot}5$			

Tabelle 2.

$MoO_3 = 4.10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 21{\cdot}9.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}01056$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00980$. $CH_3COOH = 0{\cdot}50$. $CH_3COONa = 0{\cdot}050$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·00980	—	0·01056	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0·00888	0·00092	0·00776	0·00280	0·00215	0·00065	0·00934	0·00916	(1·28)	0·0384	0·00207	−0·00011
10	0·00824	0·00156	0·00656	0·00400	0·00279	0·00121	0·00902	0·00856	1·56	(0·0309)	0·00302	−0 00051
13	0·00782	0·00198	0·00448	0·00608	0·00470	0·00138	0·00881	0·00752	1·60	0·0411	0·00474	−0·00021
16	0·00752	0·00228	0·00322	0·00734	0·00578	0·00156	0·00866	0·00689	1·64	0·0417	0·00583	−0·00012
19	0·00730	0·00250	0·00214	0·00842	0·00677	0·00165	0·00855	0 00635	1·59	0·0417	0·00680	+0·00004
22	0·00712	0·00268	0·00128	0·00928	0·00755	0·00173	0·00846	0·00592	1·56	0·0405	0·00761	+0·00016
24	0·00702	0·00278	0·00074	0·00982	0·00805	0·00177	0·00841	0·00565	1·55	0·0398	0·00812	+0·00024
29	0·00694	0·00286	0·00024	0·01032	0·00852	0·00180	0·00837	0·00540	(1·37)	(0·0352)	0·00863	+0·00033
								Mittel.....	1·58	0·0405		−0·00002
									$k = 39{\cdot}0$			

Tabelle 3.

$MoO_3 = 2.10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 32 \cdot 1.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 01116$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 00978$. $CH_3COOH = 0 \cdot 75$. $CH_3COONa = 0 \cdot 05$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4} - x$
0	0·00978	—	0·01116	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·00932	0·00046	0·01054	0·00062	0·00018	0·00044	0·00955	0·01085	2·12	(0·0095)	0·00034	—0·00039
5	0·00884	0·00094	0·00932	0·00184	0·00102	0·00082	0·00932	0·01024	1·72	0·0219	0·00103	—0·00057
11	0·00780	0·00198	0·00704	0·00412	0·00245	0·00167	0·00879	0·00910	1·90	0·0255	0·00243	—0·00106
17	0·00716	0·00262	0·00526	0·00590	0·00375	0·00215	0·00847	0·00821	1·80	0·0261	0·00364	—0·00121
23	0·00646	0·00332	0·00436	0·00680	0·00398	0·00282	0·00812	0·00776	1·96	0·0213	0·00428	—0·00181
28	0·00632	0·00346	0·00276	0·00840	0·00565	0·00275	0·00805	0·00696	1·76	0·0250	0 00554	—0·00134
40	0·00576	0·00402	0·00076	0·01040	0·00730	0·00310	0·00777	0·00596	1·67	0·0235	0·00730	—0·00128
								Mittel.....	1·85	0·0239		—0·00110
									$k = 77 \cdot 5$			

Tabelle 4.

$MoO_3 = 1 \cdot 33 . 10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 46 \cdot 5 . 10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 02180$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 00978$. $CH_3COOH = 0 \cdot 75$. $CH_3COONa = 0 \cdot 03$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4} - x$
0	0·00978	—	0·02180	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	0·00728	0·00250	0·01856	0·00324	0·00084	0·00240	0·00853	0·02018	1·75	(0·0123)	0·00111	−0·00219
17	0·00536	0·00442	0·01536	0·00644	0·00231	0·00413	0·00757	0·01858	1·72	0·0177	0·00235	−0·00355
24	0·00424	0·00554	0·01344	0·00836	0·00322	0·00514	0·00701	0·01762	1·74	0·0192	0·00315	−0·00434
29	0·00374	0·00604	0·01272	0·00908	0·00347	0·00561	0·00676	0·01726	1·66	0·0177	0·00347	−0·00474
31	0·00354	0·00624	0·01220	0·00960	0·00384	0·00576	0·00666	0·01700	1·64	0·0186	0·00371	−0·00480
50	0·00244	0·00734	0·00996	0·01184	0·00515	0·00669	0·00611	0·01588	(1·38)	0·0169	0·00479	−0·00540
								Mittel.....	1·70	0·0180		−0·00417
									$k = 94 \cdot 5$			

Tabelle 5.

$MoO_3 = 9.10^{-7}$. $[H\cdot]_m = 59.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}01068$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01068$. $CH_3COOH = 0{\cdot}60$. $CH_3COONa = 0{\cdot}02$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01068	—	0·01068	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0·00960	0·00108	0·00874	0·00194	0·00098	0·00096	0·01014	0·00972	1·63	(0·0161)	0·00111	—0·00072
9	0·00896	0·00172	0·00744	0·00324	0·00173	0·00151	0·00982	0·00906	1·88	0·0196	0·00189	—0·00108
12	0·00860	0·00208	0·00652	0·00416	0·00249	0·00167	0·00964	0·00860	1·68	0·0215	0·00249	—0·00105
15	0·00824	0·00244	0·00544	0·00524	0·00319	0·00205	0·00946	0·00806	1·80	0·0225	0·00328	—0·00125
19	0·00778	0·00290	0·00424	0·00644	0·00407	0·00240	0·00923	0·00746	1·83	0·0230	0·00409	—0·00138
22	0·00756	0·00312	0·00344	0·00724	0·00470	0·00254	0·00912	0·00706	1·78	0·0234	0·00472	—0·00136
25	0·00742	0·00326	0·00272	0·00796	0·00536	0·00260	0·00905	0·00670	1·71	0·0237	0·00529	—0·00126
32	0·00704	0·00364	0·00132	0·00936	0·00652	0·00284	0·00886	0·00601	1·67	0·0230	0·00650	—0·00121
53	0·00670	0·00398	0·00034	0·01034	0·00725	0·00309	0·00869	0·00551	(1·22)	(0·0158)	0·00742	—0·00128
72	0·00672	0·00396	0·00024	0·01044	0·00740	0·00304	0·00870	0·00546	—	—	—	—0·00119
								Mittel.....	1·75	0·0224		—0·00118
									$k = 78{\cdot}2$			

Tabelle 6.

$MoO_3 = 1.10^{-6}$. $[H\cdot]m = 69{\cdot}5.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}00934$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00984$. $CH_3COOH = 1{\cdot}33$. $CH_3COONa = 0{\cdot}04$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]m$	$[H_2O_2]m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·00984	—	0·00934	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00884	0·00100	0·00734	0·00200	0·00114	0·00086	0·00934	0·00834	2·20	0·0245	0·00118	—0 00057
9	0·00826	0·00158	0·00592	0·00342	0·00207	0·00135	0·00905	0·00763	2·17	0·0254	0·00209	—0·00083
14	0·00772	0·00212	0·00450	0·00484	0·00310	0·00174	0·00878	0·00692	2·04	0·0252	0·00307	—0·00096
21	0·00708	0·00276	0·00272	0·00662	0·00440	0·00222	0·00846	0·00603	2·07	0·0247	0·00444	—0·00112
30	0·00664	0·00320	0·00094	0·00840	0·00593	0·00247	0·00824	0·00514	1·94	0·0241	0·00598	—0·00099
42	0·00640	0·00344	0·00030	0·00904	0·00640	0·00264	0·00812	0·00482	(1·60)	(0·0188)	0·00660	—0·00104
								Mittel	2·08	0·0248		—0·00092
										$k = 84$		

Tabelle 7.

$MoO_3 = 3.10^{-7}$. $[H^+]_m = 74.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}01076$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01064$. $CH_3COOH = 0{\cdot}80$. $CH_3COONa = 0{\cdot}02$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01064	—	0·01076	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0·00988	0·00076	0·00972	0·00104	0·00032	0·00072	0·01026	0·01024	1·71	0·0078	0·00034	—0·00064
10	0·00884	0·00180	0·00846	0·00236	0·00057	0·00173	0·00974	0·00961	1·85	0·0058	0·00078	—0·00159
14	0·00832	0·00232	0·00748	0·00328	0·00109	0·00219	0·00948	0·00912	1·81	0·0083	0·00115	—0·00192
19	0·00784	0·00280	0·00658	0·00418	0·00157	0·00261	0.00924	0·00867	1·72	0·0089	0·00152	—0·00222
26	0·00716	0·00348	0·00560	0·00516	0·00191	0·00325	0·00890	0·00818	1·72	0·0083	0·00196	—0·00277
35	0·00656	0·00408	0·00442	0·00634	0·00258	0·00376	0·00860	0 00759	1·64	0·0086	0·00254	—0·00311
65	0·00536	0·00528	0·00200	0·00876	0·00397	0·00479	0·00800	0·00638	1·45	0·0077	0·00402	—0·00379
100	0·00488	0·00576	0·00032	0·01044	0·00533	0·00511	0·00776	0·00554	(1·19)	(0·0069)	0·00538	—0·00378
125	0·00480	0·00584	0·00000	0·01076	0·00562	0·00514	0·00772	0·00538	—	—	—	(—0·00374)
								Mittel.....	1·70	0·0083		—0·00248
									$k = 205$			

Tabelle 8.

$MoO_3 = 6.10^{-7}$. $[H\cdot]m = 77{\cdot}5.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}01044$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00984$. $CH_3COOH = 0{\cdot}80$. $CH_3COONa = 0{\cdot}02$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]m$	$[H_2O_2]m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·00984	—	0·01044	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0·00870	0·00114	0·00862	0·00182	0·00077	0·00105	0·00927	0·00953	1·98	(0·0139)	0·00090	—0·00086
10	0·00816	0·00168	0·00744	0·00300	0·00150	0·00150	0·00900	0·00894	1·85	0·0167	0·00155	—0·00112
14	0·00768	0·00216	0·00628	0·00416	0·00228	0·00188	0·00876	0·00836	1·84	0·0186	0·00224	—0·00131
20	0·00708	0·00276	0·00504	0·00540	0·00301	0·00239	0·00846	0·00774	1·83	0·0179	0·00302	—0·00164
32	0·00628	0·00356	0·00272	0·00772	0·00475	0·00297	0·00806	0·00658	1·76	0·0185	0·00469	—0·00178
41	0·00596	0·00388	0·00156	0·00888	0·00570	0·00318	0·00790	0·00600	1·62	0·0176	0·00566	—0·00175
52	0·00576	0·00408	0·00072	0·00972	0·00644	0·00328	0·00780	0·00558	(1·45)	0·0160	0·00640	—0·00167
								Mittel.....	1·81	0·0176		—0·00145
									$k = 102{\cdot}5$			

Tabelle 9.

$MoO_3 = 1 \cdot 2 . 10^{-6}$. $[H\cdot]_m = 81 \cdot 5 . 10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 01216$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01040$. $CH_3COOH = 0 \cdot 80$. $CH_3COONa = 0 \cdot 02$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]m$	$[H_2O_2]m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01040	—	0·01216	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0·00956	0·00084	0·00950	0·00266	0·00208	0·00058	0·00998	0·01178	(1·24)	(0·0522)	0·00184	—0·00006
8	0·00888	0·00152	0·00792	0·00424	0·00311	0·00113	0·00964	0·01004	1·46	0·0403	0·00300	—0·00035
11	0·00844	0·00196	0·00676	0·00540	0·00393	0·00147	0·00942	0·00946	1·51	0·0381	0·00390	—0·00049
17	0·00772	0·00268	0·00434	0·00782	0·00587	0·00195	0·00908	0·00825	1·53	0·0380	0·00587	—0·00048
20	0·00744	0·00296	0·00320	0·00896	0·00685	0·00211	0·00892	0·00768	1·53	0·0384	0·00687	—0·00040
24	0 00720	0·00320	0·00208	0·01008	0·00790	0·00218	0·00880	0·00712	1·44	0·0375	0·00794	—0·00021
27	0·00696	0·00344	0·00128	0·01088	0·00850	0·00238	0·00868	0·00672	1·51	0·0363	0·00864	—0·00026
								Mittel.....	1·50	0·0381		—0·00032
									$k = 39 \cdot 4$			

Tabelle 10.

$MoO_3 = 1 \cdot 8 . 10^{-6}$. $[H\cdot]m = 83 . 10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 01216$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01040$. $CH_3COOH = 0 \cdot 80$. $CH_3COONa = 0 \cdot 02$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]m$	$[H_2O_2]m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01040	—	0·01216	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·00988	0·00052	0·01064	0·00152	0·00114	0·00038	0·01014	0·01140	1·64	0·0560	0·00112	—0·00010
7	0·00888	0·00152	0·00722	0·00494	0·00391	0·00103	0·00964	0·00969	1·58	0·0580	0·00379	—0·00005
11	0·00816	0·00224	0·00488	0·00728	0·00575	0·00153	0·00928	0·00854	1·75	0·0565	0·00580	—0·00009
14	0·00774	0·00266	0·00324	0·00892	0·00715	0·00177	0·00907	0·00770	1·81	0·0562	0·00724	+0·00002
19	0·00732	0·00308	0·00112	0·01104	0·00910	0·00194	0·00886	0·00664	1·71	0·0540	0·00918	+0·00033
22	0·00716	0·00324	0·00020	0·01196	0·00995	0·00201	0·00878	0·00618	1·68	0·0520	—	+0·00048
								Mittel.....	1·70	0·0554		+0·00010
									$k = 30 \cdot 8$			

Tabelle 11.

$MoO_3 = 6 \cdot 66 . 10^{-7}$. $[H^{\cdot}]_m = 98 . 10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 00962$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 00984$. $CH_3COOH = 1 \cdot 0$. $CH_3COONa = 0 \cdot 02$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]m$	$[H_2O_2]m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·00984	—	0·00962	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00916	0·00068	0·00854	0·00108	0·00046	0·00062	0·00950	0·00908	2·39	(0·0161)	0·00060	—0·00051
7	0·00846	0·00138	0·00684	0·00278	0·00160	0·00118	0·00915	0·00823	2·24	0·0250	0·00160	—0·00078
12	0·00780	0·00204	0·00528	0·00434	0·00263	0·00171	0·00882	0·00745	2·16	0·0249	0·00262	—0·00105
17	0·00726	0·00258	0·00386	0·00576	0·00363	0·00213	0·00855	0·00674	2·17	0·0250	0·00362	—0·00122
22	0·00684	0·00300	0·00280	0·00682	0·00435	0·00247	0·00834	0·00621	2·17	0·0237	0·00443	—0·00138
28	0·00646	0·00338	0·00202	0·00760	0·00482	0·00278	0·00815	0·00582	2·09	(0·0212)	0·00508	—0·00158
34	0·00628	0·00356	0·00098	0·00864	0·00580	0·00284	0·00806	0·00530	(1·96)	(0·0212)	0·00600	—0·00139
41	0·00608	0·00376	0·00030	0·00932	0·00635	0·00297	0·00796	0·00496	—	—	0·00664	—0·00138
								Mittel.....	2·20	0·0247		—0·00116
									$k = 89$			

Tabelle 12.

$MoO_3 = 1.10^{-6}$. $[H^+]_m = 117.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}02180$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00972$. $CH_3COOH = 2{\cdot}0$. $CH_3COONa = 0{\cdot}035$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·00972	—	0·02180	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·00904	0·00068	0·02040	0·00140	0·00082	0·00058	0·00938	0·02110				
2[1]	0·00900	0·00072	0·02040	0·00140	0·00078	0·00062	0·00936	0·02110	(1·52[2])	0·0423[2]	0·00072[2]	—0·00040[2]
8	0·00706	0·00266	0·01644	0·00536	0·00309	0·00227	0·00838	0·01912				
8[1]	0·00712	0·00260	0·01710	0·00470	0·00240	0·00230	0·00842	0·01945	1·75[2]	0·0413[2]	0·00264[2]	—0·00160[2]
12	0·00604	0,00368	0·01462	0·00718	0·00400	0·00318	0·00788	0·01821	1·85	0·0423	0·00400	—0·00218
14[1]	0·00560	0·00412	0·01462	0·00718	0·00350	0·00368	0·00766	0·01821	1·88	(0·0326)	0·00400	(—0·00280)
18	0·00488	0·00484	0·01332	0·00848	0·00416	0·00432	0·00750	0·01756				
18[1]	0·00478	0·00494	0·01352	0·00824	0·00381	0·00447	0·00725	0·01766	1·91[2]	(0·0306[2])	0·00462[2]	(—0·003402)
23	0·00422	0·00550	0·01162	0·01018	0·00535	0·00483	0·00697	0·01671	1·81	(0·0333)	0·00590	(—0·00350)
29	0·00366	0·00606	0·01012	0·01168	0·00642	0·00526	0·00669	0·01596	1·70	(0·0331)	0·00695	(—0·00366)
								Mittel.....	1·82	0·0420		—0·00160
									$k = 43{\cdot}5$			

[1] Unabhängiger Parallelversuch.
[2] Mittel.

Tabelle 13.

$MoO_3 = 4.10^{-7}$. $[H^+]_m = 131.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}01066$, beziehungsweise $0{\cdot}009821$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01072$, beziehungsweise $0{\cdot}009841$. $CH_3COOH = 1{\cdot}35$. $CH_3COONa = 0{\cdot}02$.

t	$Na_2S_2O_3$		$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2		$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01072	0·00984[1]	—	0·01066	0·00982[1]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00972	—	0·00100	0 00872	—	0·00194	0·00107	0·00087	0·01022	0·00929	1·83	0·0209	0·00093	—0·00060
6	—	0·00860	0·00124	—	0·00770	0·00212	0·00100	0·00112	0·00922	0·00876	2·32	0·0181	0·00109	—0·00087
8	0·00908	—	0·00164	0·00772	—	0·00294	0·00148	0·00146	0·00990	0·00919	2·01	0·0187	0·00147	—0·00109
11	0 00860	—	0·00212	0·00666	—	0·00400	0·00215	0·00185	0·00966	0·00866	2·01	0·0202	0·00206	—0·00131
12	—	0·00784	0·00200	—	0·00600	0·00382	0·00208	0·00174	0·00882	0·00792	2·08	0·0197	0·00209	—0·00122
13	0·00824	—	0·00248	0·00612	—	0·00454	0·00235	0·00214	0·00948	0·00839	2·12	0·0191	0·00240	—0·00155
17	0·00784	—	0·00288	0·00518	—	0·00548	0·00297	0·00251	0·00928	0·00792	2·01	0·0188	0·00298	—0·00177
19	—	0·00724	0·00260	—	0·00470	0·00512	0·00288	0·00224	0·00854	0·00726	1·90	0·0178	0·00292	—0·00152
21	0·00752	—	0·00320	0·00418	—	0·00648	0·00375	0·00273	0·00912	0·00742	1·92	0·0195	0·00367	—0·00179
26	—	0·00664	0·00320	—	0·00314	0·00668	0·00403	0·00265	0·00824	0·00648	1·91	0·0189	0·00402	—0·00164
27	0·00700	—	0·00372	0·00312	—	0·00754	0·00437	0·00317	0·00886	0·00689	1·93	0·0183	0·00440	—0·00208
30	0·00688	—	0·00384	0·00246	—	0·00820	0·00498	0·00322	0·00880	0.00656	1·86	0·0189	0·00472	—0·00198
33	—	0·00628	0·00356	—	0·00200	0·00782	0·00504	0·00278	0·00806	0·00591	(1·77)	0·0190	0·00492	—0·00152
39	—	0·00604	0·00380	—	0·00134	0·00848	0·00560	0·00288	0·00794	0·00558	(1·67)	0·0181	0·00550	—0·00148
41	0·00634	—	0·00438	0·00102	—	0·00964	0·00601	0·00363	0·00853	0·00584	(1·78)	(0·0172)	0·00615	—0·00213
52	—	0·00574	0·00410	—	0·00042	0·00940	0·00640	0·00300	0·00779	0·00512	(1·45)	(0·0158)	0·00632	—0·00140
										Mittel.....	1·99	0·0190		—0·00150
											$k = 105$			

[1] Parallelversuch.

Tabelle 14.

$MoO_3 = 2.10^{-7}$. $[H^{\cdot}]_m = 140.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}00236$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01072$. $CH_3COOH = 1{\cdot}35$. $CH_3COONa = 0{\cdot}02$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01072	—	0·00236	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0·01052	0·00020	0·00160	0·00076	0·00064	0·00012	0·01062	0·00198	(0·95)	0·010	0·00055	+0·00004
10	0·01032	0·00040	0·00120	0·00116	0·00087	0·00029	0·01052	0·00178	1·55	0·0083	0·00087	—0·00007
17	0·01008	0·00064	0·00065	0·00171	0·00121	0·00049	0·01040	0·00150	1·84	(0·0069)	0·00146	(—0·00019)
29	0·00986	0·00086	0·00023	0·00213	0·00145	0·00068	0·01029	0·00129	1·77	(0·0049)	0·00172	(—0·00032)
								Mittel.....	1·72	0·0091[1]		—0·00001
									$k = 189$			

[1] Infolge des niedrigen H_2O_2-Gehaltes sind hier die Bestimmungsfehler und daher die Schwankungen größer, als dies sonst wohl der Fall ist.

Tabelle 15.

$MoO_3 = 1 \cdot 2 . 10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 140 . 10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 01220$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01036$. $CH_3COOH = 1 \cdot 35$. $CH_3COONa = 0 \cdot 02$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01036	—	0·01220	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·01000	0·00036	0·01154	0·00066	0·00034	0·00032	0·01018	0·01187	(1·33)	(0·0167)	0·00047	−0·00024
5	0·00908	0·00128	0·00834	0·00386	0·00295	0·00091	0·00972	0·01027	1·81	0·0605	0·00298	−0·00017
8	0·00860	0·00176	0·00636	0·00584	0·00467	0·00117	0·00948	0·00928	1·66	0·0617	0·00463	−0·00000
12	0·00800	0·00236	0·00372	0·00848	0·00700	0·00148	0·00918	0·00796	1·69	0·0635	0·00694	+0·00027
15	0·00762	0·00274	0·00236	0·00984	0·00812	0·00172	0·00899	0·00728	1·75	0·0603	0·00815	+0·00032
20	0·00724	0·00312	0·00080	0·01140	0·00935	0·00205	0·00880	0·00650	1·80	(0·0530)	0·00966	+0·00029
24	0·00720	0·00316	0·00040	0·01180	0·00985	0 00195	0·00878	0·00630	(1·46)	(0·0467)	0·01005	(+0·00051)
								Mittel.....	1·74	0·0615		+0·00008
									$k = 28 \cdot 3$			

Die Resultate der vorstehenden Versuche finden sich in nachfolgender Zusammenstellung (Tabelle 16) und in Fig. 1 vereinigt.

Tabelle 16.

$[H\cdot]_m$	$[MoO_3]$	k_y	${}_0k_y = \frac{k_y}{[MoO_3]}$	${}_0k_y - 1\cdot5.10^3$	$\frac{{}_0k_y - 1\cdot5.10^3}{[H\cdot]_m}$	$\frac{{}_0k_y}{[H\cdot]_m}$
0·0	—	—	$1\cdot5.10^3$	—	—	—
$9\cdot9.10^{-5}$	4.10^{-6}	0·0200	5·0. „	$3\cdot5.10^3$	$3\cdot54.10^7$	$5\cdot05.10^7$
21·9. „	4.10^{-6}	0·0405	10·1. „	8·6. „	3·93. „	4·62. „
32·1. „	2.10^{-6}	0·0239	11·9. „	10·4. „	3·25. „	3·62. „
46·5. „	$1\cdot33.10^{-6}$	0·0180	13·5. „	12·0. „	(2·59). „	(2·91). „
59 . „	9.10^{-7}	0·0224	25·0. „	23·5. „	3·98. „	4·24. „
69·5. „	1.10^{-6}	0·0248	24·8. „	23·3. „	3·36. „	3·57. „
74 . „	3.10^{-7}	0·0083	27·7. „	26·2. „	3·54. „	3·75. „
77·5. „	6.10^{-7}	0·0176	29·3. „	27·8. „	3·59. „	3·78. „
81·5. „	$1\cdot2.10^{-6}$	0·0381	31·8. „	30·3. „	3·72. „	3·91. „
83 . „	$1\cdot8.10^{-6}$	0·0554	30·8. „	29·3. „	3·53. „	3·71. „
98 . „	$6\cdot66.10^{-7}$	0·0247	37·1. „	35·6. „	3·63. „	3·79. „
117 . „	1.10^{-6}	0·0420	42·0. „	40·5. „	3·46. „	3·59. „
131 . „	4.10^{-7}	0·0190	47·5. „	46·0. „	3·51. „	3·63. „
140 . „	2.10^{-7}	0·0091	45·5. „	44·0. „	3·14. „	3·25. „
140 . „	$1\cdot2.10^{-6}$	0·0615	51·2. „	49·7. „	3·55. „	3·66. „
					Mittel....**$3\cdot5\ .\ 10^7$**	

Aus der tabellarischen wie aus der graphischen Zusammenstellung geht mit Deutlichkeit hervor, daß die katalytische Beschleunigung, die die Sulfatreaktion durch H·-Ionen erfährt, der H·-Ionen-Konzentration proportional ist; der Proportionalitätsfaktor ist $3 \cdot 5.10^7$ (25° C.). Dieser außerordentlich große numerische Betrag des Beschleunigungskoeffizienten,

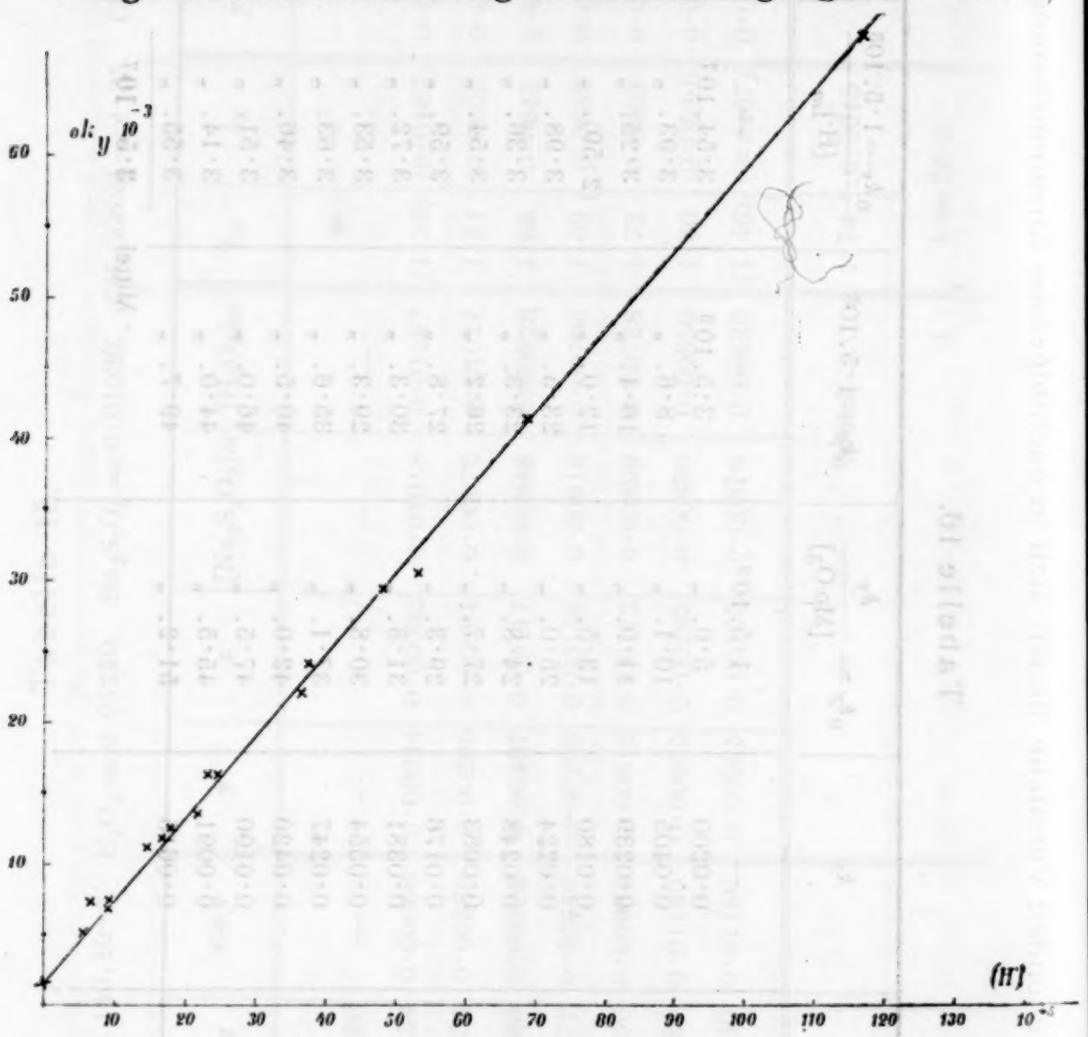


Fig. 1.

der den Geschwindigkeitskoeffizienten um das $\frac{3 \cdot 5.10^7}{1 \cdot 5.10^3} =$ $= 23.000$fache übertrifft, ist für die Wirksamkeit der H·-Ionen besonders charakteristisch. Denn da die Geschwindigkeit der durch Molybdänsäure abgelenkten, unkatalysierten H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion nur 0·04 Promille der durch $[H^·] = 1$ katalysierten beträgt, so wird aus der Proportionalität zwischen H·-Konzentration und Beschleunigung schon bei sehr geringem H·-Ionengehalt praktisch Proportionalität zwischen

$H^{\cdot}$-Konzentration und Geschwindigkeit. Die letzte Kolumne der Tabelle 16, in welcher das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit ${}_0k_y$ und $[H^{\cdot}]$ angegeben ist, vermag dies gut zu veranschaulichen. Es liegt mit anderen Worten hier ein durchsichtiger Beleg[1] vor für die katalytische Wirksamkeit in den so häufigen Fällen, in denen dieselbe scheinbar im gesamten Konzentrationsbereich multiplikativ und nicht additiv zum Ausdruck kommt; in unserem Falle sind für die katalysierenden $H^{\cdot}$-Ionen — im Gegensatz zu der katalysierenden Molybdänsäure — die Grenzen dieses Bereiches (etwa bis $[H]^{\cdot} = 4.10^{-4}$) experimentell noch sehr wohl feststellbar; für höhere, wenn auch immer noch sehr kleine $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentrationen wäre man aber leicht geneigt, die Sulfatbildung wie an Molybdänsäure so auch an $H^{\cdot}$-Ion gebunden anzunehmen, indem eine Extrapolation der Geschwindigkeit auf $[H^{\cdot}] = 0$ geradezu durch Null zu führen scheint; dies kommt graphisch durch die Lage der Geschwindigkeitsgeraden zum Ausdruck, die nahezu durch den Nullpunkt des Koordinatensystems hindurchgeht.

Die Geschwindigkeit der Sulfatbildung bei während des Reaktionsablaufes konstant gehaltener $H^{\cdot}$-Konzentration lautet mithin vervollständigt (25°):

$$\frac{dy}{dt} = (1 \cdot 5.10^3 + 3 \cdot 5.10^7 [H^{\cdot}])\,[MoO_3]\left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8}\right]$$

oder losgelöst von der sie begleitenden Tetrathionatreaktion

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = (1 \cdot 5.10^3 + 3 \cdot 5.10^7 [H^{\cdot}])\,[MoO_3]\,[Na_2S_2O_3].$$

C. Autokatalyse.

Der stark beschleunigende Einfluß der $H^{\cdot}$-Ionen ermöglicht, bei unveränderter MoO_3-Konzentration die Aufteilung der Reaktionsprodukte zwischen Tetrathionat und Sulfat willkürlich zu beeinflussen und beliebig weitgehend zugunsten des letzteren zu verschieben, so daß dann unter geeigneten Verhältnissen die Sulfatreaktion praktisch völlig überwiegt und

[1] Vgl. auch E. Abel, l. c., p. 54.

die Tetrathionatbildung aus H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ vernachlässigt werden kann. Wird unter diesen Umständen von der Konstanthaltung der $H^{\cdot}$-Ionen abgesehen, so vollzieht sich die Sulfatbildung positiv autokatalytisch nach der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{dy}{dt} =$$

$$= \left\{1{\cdot}5.10^3+3{\cdot}5.10^7\left[[H^{\cdot}]_0+\frac{y}{4}\right]\right\}[MoO_3]\left[(Na_2S_2O_3)-\frac{y}{8}\right],$$

wenn $[H]_0$ die Anfangskonzentration an $H^{\cdot}$-Ionen bedeutet und die durch die Reaktion gebildete Säure als vollkommen dissoziiert angesehen werden darf. Da nun aber diese letztere Voraussetzung bei Bisulfat, das sich gemäß der Bruttogleichung

$$4\,H_2O_2+Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\,NaHSO_4+3\,H_2O$$

bildet, nicht erfüllt ist, andrerseits sein Dissoziationsgrad in der Reaktionslösung einer durchsichtigen Berechnung nicht wohl zugänglich ist, so empfiehlt es sich, auch die veränderliche $H^{\cdot}$-Konzentration bei Zusatz von CH_3COOH und CH_3COONa durch den Dissoziationszustand dieses Gemisches zu definieren. Dann lautet die Geschwindigkeitsgleichung, bei ausschließlicher Bildung von Sulfat,

$$\frac{dy}{dt} = \left\{1{\cdot}5.10^3+3{\cdot}5.10^7.k\,\frac{(CH_3COOH)+\frac{y}{4}}{\alpha\left[(CH_3COO\,Na)-\frac{y}{4}\right]}\right\}.$$

$$.[MoO_3]\left[(Na_2S_2O_3)-\frac{y}{8}\right],$$

wenn wieder die rund geklammerten Größen die Anfangskonzentrationen bedeuten, α der Dissoziationsgrad des Acetats und k die Dissoziationskonstante der Essigsäure ($1{\cdot}8.10^{-5}$) ist. Die Integration dieser Differentialgleichung unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen $t = 0$, $y = 0$ gibt

$$t = \frac{2 \cdot 3}{(\varkappa - \varkappa')(p - 8(Na_2S_2O_3))} \cdot$$

$$\cdot \left[(p - 4(CH_3COONa)) \log \frac{p}{p-y} - \right.$$

$$\left. -(8(Na_2S_2O_3) - 4(CH_2COONa)) \log \frac{8(Na_2S_2O_3)}{8(Na_2S_2O_3) - y} \right],$$

wo

$$\varkappa = \frac{1}{8}[MoO_3] \cdot 1 \cdot 5 \cdot 10^3 = 187[MoO_3]$$

$$\varkappa' = \frac{1}{8}[MoO_3] \cdot 3 \cdot 5 \cdot 10^7 \cdot 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} = 78 \cdot 7\,[MoO_3],$$

mithin

$$\varkappa - \varkappa' = 108 \cdot 3\,[MoO_3],$$

und

$$p = \frac{4\varkappa(CH_3COONa) + 4\varkappa'(CH_3COOH)}{\varkappa - \varkappa'} =$$

$$= \frac{748(CH_3COONa) + 314 \cdot 8(CH_3COOH)}{108 \cdot 3}$$

$$= 6 \cdot 9(CH_3COONa) + 2 \cdot 9(CH_3COOH).$$

Hierbei ist, wie dies im folgenden mit großer Annäherung erfüllt ist, Natriumacetat als vollkommen dissoziiert angenommen.

Das Gebiet, innerhalb dessen diese Gleichung geprüft werden kann, ist nicht sehr groß und mußte erst durch Vorversuche abgesteckt werden, denn sie erfordert Versuchsbedingungen, die einerseits die Tetrathionatreaktion auf ein zu vernachlässigendes Maß zurückdrängen, andrerseits die Sulfatreaktion noch mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen lassen. Bei den hier mitgeteilten Versuchen (Tab. 17 bis 21) sind diese Bedingungen erfüllt; sie beziehen sich auf die Oxydation von 0·00495 n. $Na_2S_2O_3$ durch 0·02004 n. H_2O_2 bei Gegenwart von $2 \cdot 10^{-4}$ MoO_3 und 0·001 n. CH_3COOH; der Natriumacetatzusatz wurde, wie aus dem Kopf der Tabellen ersichtlich, variiert. Unter diesen Umständen tritt die Tetrathionatreaktion weitgehend zurück und kommt nach Ablauf von 1 bis 2 Minuten nach

Tabelle 17.

$CH_3COONa = 0{\cdot}007.$

t	$Na_2S_2O_3$	H_2O_2	$x+\frac{y}{8}$	$x+y$	y	x	CH_3COOH $0{\cdot}001+\left(\frac{y}{4}-x\right)$	CH_3COONa $0{\cdot}007-\left(\frac{y}{4}-x\right)$	$[H^{\cdot}]$	$t_{ber.}$
0	0·00438	0·01798	—	—	—	—	0·001	0·007	$0{\cdot}26.10^{-5}$	—
3	0·00384	0·01368	0·00054	0·00430	0·00430	0·0000	0·00208	0·00592	0·64. „	3′ 08″
8	0·00310	0·00784	0·00128	0·01014	0·01010	0·00004	0·00348	0·00452	1·38. „	7′ 45″
12	0·00242	0·00264	0·00196	0·01534	0·01530	0·00004	0·00478	0·00322	2·7 . „	11′ 57″
17	0·00204	0·00024	0·00234	0·01774	0·01760	0·00014	0·00526	0·00274	3·5 . „	+

Tabelle 18.

$CH_3COONa = 0{\cdot}006$.

t	$Na_2S_2O_3$	H_2O_2	$x+\frac{y}{8}$	$x+y$	y	x	CH_3COOH $0{\cdot}0011+\left(\frac{y}{4}-x\right)$	CH_3COONa $0{\cdot}0059-\left(\frac{y}{4}-x\right)$	$[H\cdot]$	$t_{ber.}$
0	0·00452	0·01826	—	—	—	—	0·0011	0·0059	$0{\cdot}34.10^{-5}$	—
3	0·00390	0·01428	0·00062	0·00398	0·00385	0·00013	0·00193	0·00507	0·69. „	2′ 49″
6	0·00332	0·01008	0·00120	0·00818	0·00798	0·00020	0·00290	0·00410	1·28. „	5′ 53″
10	0·00263	0·00460	0·00189	0·01366	0·01346	0·00020	0·00427	0·00273	2·82. „	9′ 54″
15	0·00206	0·00016	0·00246	0·01810	0·01790	0·00020	0·00538	0·00162	6·97. „	—

Tabelle 19.

$CH_3COONa = 0{\cdot}005$.

t	$Na_2S_2O_3$	H_2O_2	$x+\frac{y}{8}$	$x+y$	y	x	CH_3COOH $0{\cdot}0007+\left(\frac{y}{4}-x\right)$	CH_3COONa $0{\cdot}0053-\left(\frac{y}{4}-x\right)$	$[H\cdot]$	$t_{ber.}$
0	0·00462	0·01960	—	—	—	—	0·0007	0·0053	$0{\cdot}24.10^{-5}$	—
1	0·00444	0·01842	0·00018	0·00118	0·00114	0·00004	0·00098	0·00502	0·35. „	50"
3	0·00409	0·01552	0·00053	0·00408	0·00405	0·00003	0·00171	0·00429	0·7 . „	2' 52"
4	0·00390	0·01386	0·00072	0·00574	0·00575	0·0000	0·00214	0·00386	1·0 . „	4' 04"
6	0·00351	0·01082	0·00111	0·00878	0·00877	0·00001	0·00288	0·00311	1·72. „	6' 09"
7	0·00326	0·00896	0·00136	0·01064	0·01057	0·00007	0·00334	0·00266	2·25. „	7' 28"
10	0·00265	0·00364	0·00197	0·01596	0·01600	0·0000	0·00470	0·00130	6·5 . „	10' 42"
10*	0·00260	0·00324	0·00202	0·01636	0·01637	0·0000	0·00479	0·00121	7·1 . „	—
15	0·00217	0·00020	0·00245	0·01940	0·01937	0·00003	0·00554	0·00046	21·6 . „	—

Tabelle 20.

$CH_3COONa = 0{\cdot}004$.

t	$Na_2S_2O_3$	H_2O_2	$x+\frac{y}{8}$	$x+y$	y	x	CH_3COOH $0{\cdot}0009+\left(\frac{y}{4}-x\right)$	CH_3COONa $0{\cdot}0041-\left(\frac{y}{4}-x\right)$	$[H^{\cdot}]$	$t_{ber.}$
0	0 00432	0·01842	—	—	—	—	0·0009	0·0041	$0{\cdot}4\ .10^{-5}$	—
3	0·00373	0·01308	0·00059	0·00534	0·00542	0·0000	0·00225	0·00275	1·48. „	3′ 45″
6	0·00301	0·00676	0·00181	0·01166	0·01177	0·0000	0·00384	0·00116	6 . „	7′ 36″[1]
11	0·00226	0·00000	0·00206	0·01842	0·01860	0·0000	0·00500 $+0{\cdot}00055\,NaHSO_4$	0·0000	ca. 80 . „	—

[1] Die minder gute Übereinstimmung ist in diesem Falle offenbar bedingt durch die fast sprungweise Änderung der H·-Ionen-Konzentration in nächster Nähe dieses Zeitmomentes.

Tabelle 21.

$CH_3COONa = 0{\cdot}003$.

t	$Na_2S_2O_8$	H_2O_2	$x+\frac{y}{8}$	$x+y$	y	x	CH_3COOH $0{\cdot}00085+\left(\frac{y}{4}-x\right)$	CH_3COONa $0{\cdot}00315-\left(\frac{y}{4}-x\right)$	$[H^{\cdot}]$	$t_{ber.}$
0	0·00460	0·01915	—	—	—	—	0·00085	0·00315	$0{\cdot}48.10^{-5}$	—
3	0·00390	0·01422	0·00070	0·00493	0·00484	0·00009	0·00197	0·00203	1·75. „	3′ 00″
7	0·00236	0·0000	0·00224	0·01915	0·01930	0·0000	0·00400 + 0·00167 $NaHSO_4$	0·0000	ca. 180 . „	—

Reaktionsbeginn relativ zur Sulfatreaktion überhaupt kaum mehr in Betracht, so daß dann so gut wie reine Sulfatbildung

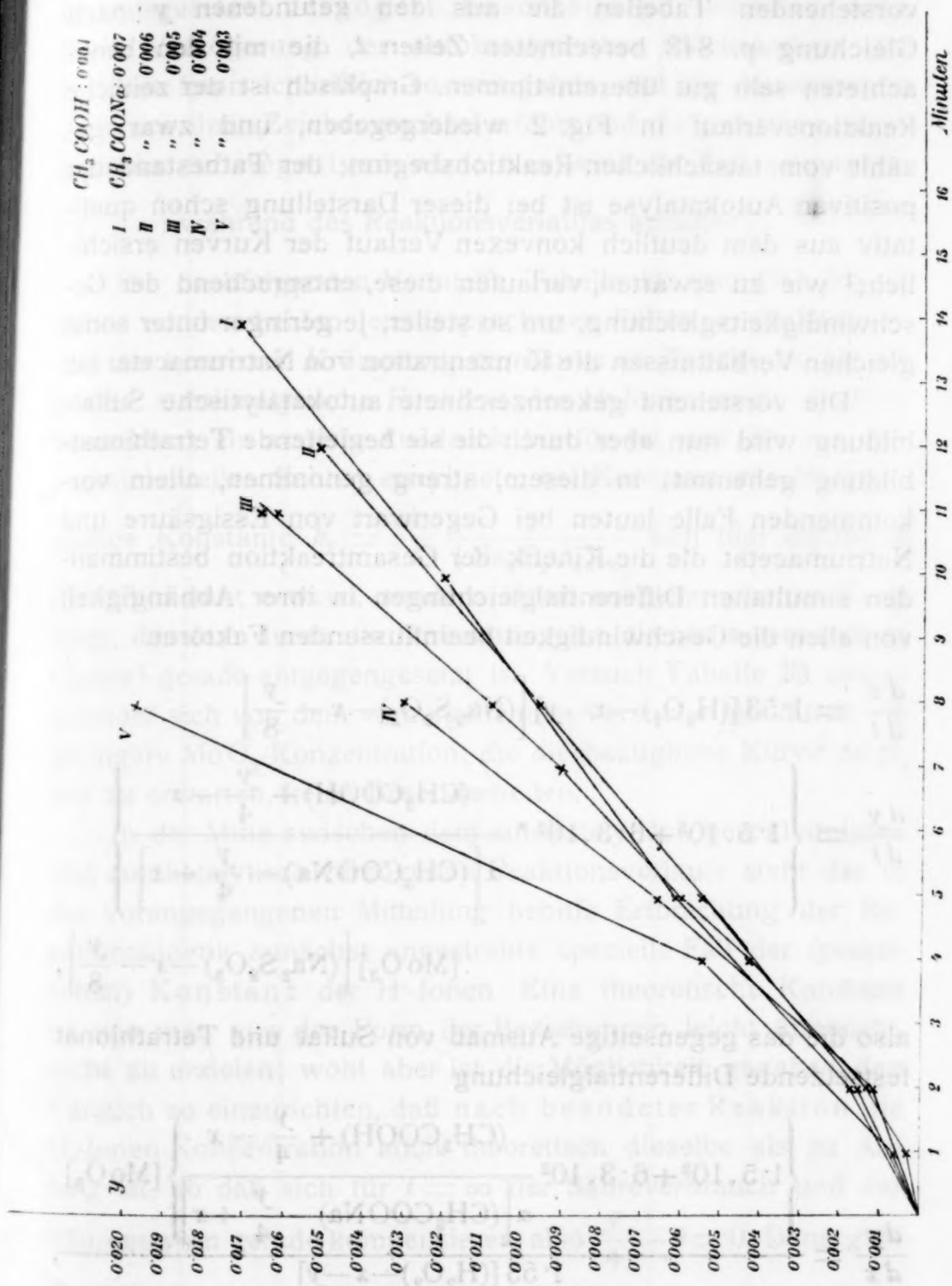


Fig. 2.

vorliegt. Aus diesem Grunde und um sich von etwaigen anfänglichen Störungen unabhängig zu stellen, geschah die Verfolgung und Berechnung der Versuche von einem eine Minute,

beziehungsweise zwei Minuten nach Ingangsetzung der Reaktion gelegenen Zeitpunkte an; unter $t_{ber.}$ finden sich in den vorstehenden Tabellen die aus den gefundenen y nach Gleichung p. 843 berechneten Zeiten t, die mit den beobachteten sehr gut übereinstimmen. Graphisch ist der zeitliche Reaktionsverlauf in Fig. 2 wiedergegeben, und zwar gezählt vom tatsächlichen Reaktionsbeginn; der Tatbestand der positiven Autokatalyse ist bei dieser Darstellung schon qualitativ aus dem deutlich konvexen Verlauf der Kurven ersichtlich;[1] wie zu erwarten, verlaufen diese, entsprechend der Geschwindigkeitsgleichung, um so steiler, je geringer unter sonst gleichen Verhältnissen die Konzentration von Natriumacetat ist.

Die vorstehend gekennzeichnete autokatalytische Sulfatbildung wird nun aber durch die sie begleitende Tetrathionatbildung gehemmt; in diesem, streng genommen, allein vorkommenden Falle lauten bei Gegenwart von Essigsäure und Natriumacetat die die Kinetik der Gesamtreaktion bestimmenden simultanen Differentialgleichungen in ihrer Abhängigkeit von allen die Geschwindigkeit beeinflussenden Faktoren

$$\frac{dx}{dt} = 1{\cdot}53\,[(H_2O_2)-x-y]\left[(Na_2S_2O_3)-x-\frac{y}{8}\right]$$

$$\frac{dy}{dt} = \left\{1{\cdot}5.10^3+6{\cdot}3.10^2\,{}^{*}\,\frac{(CH_3COOH)+\frac{y}{4}-x}{\alpha\left[(CH_3COONa)-\frac{y}{4}+x\right]}\right\}\cdot [MoO_3]\left[(Na_2S_2O_3)-x-\frac{y}{8}\right],$$

also die das gegenseitige Ausmaß von Sulfat und Tetrathionat festsetzende Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\left\{1{\cdot}5.10^3+6{\cdot}3.10^2\,\frac{(CH_3COOH)+\frac{y}{4}-x}{\alpha\left[(CH_3COONa)-\frac{y}{4}+x\right]}\right\}[MoO_3]}{1{\cdot}53\,[(H_2O_2)-x-y]},$$

[1] Der Wendepunkt der Kurven tritt aus naheliegenden Gründen hier nicht hervor.

* $6{\cdot}3.10^2 = 3{\cdot}5.10^7.1{\cdot}8.10^{-5}$.

und man erkennt, daß infolge der Tetrathionatbildung die Sulfatbildung im Vergleich zu dem p. 842 erörterten Geschwindigkeitsgesetze verzögert beschleunigt verlaufen wird. Diese Verzögerung der autokatalytischen Wirksamkeit der H·-Ionen kann schließlich so weit gehen, daß die Autokatalyse geradezu einen Zeichenwechsel erfährt und die positive Autokatalyse zur negativen wird; dies wird der Fall sein, wenn $\left(\frac{y}{4} - x\right)$ während des Reaktionsverlaufes abnimmt.[1]

Die nachfolgenden Versuche Tabelle 22 und 23,[2] Fig. 3, geben zu den beiden letztbesprochenen Fällen je ein Beispiel. Aus der konvexen Krümmung der Kurve ad Tabelle 22 ist die positiv autokatalytische Funktion der H·-Ionen noch deutlich bemerkbar; ein anderer Ausdruck hierfür ist, daß die aus den experimentellen Zahlen errechnete, bei Konstanz der H·-Ionen gültige Konstante $k_y = \frac{1}{t} \frac{y}{[Na_2S_2O_3]_m}$ sich hier durchaus nicht konstant erweist, sondern einen ausgesprochenen Gang zeigt, der dem durch die Berechnungsart allenfalls veranlaßten Gange[3] gerade entgegengesetzt ist. Versuch Tabelle 23 unterscheidet sich von dem vorhergehenden Versuche nur durch die geringere MoO_3-Konzentration; die diesbezügliche Kurve zeigt, wie zu erwarten, keine Besonderheiten.

In der Mitte zwischen dem autokatalytisch beschleunigten und autokatalytisch verzögerten Reaktionsverlaufe steht der in der vorangegangenen Mitteilung behufs Erforschung der Reaktionskinetik zunächst angestrebte spezielle Fall der (praktischen) Konstanz der H·-Ionen. Eine theoretische Konstanz ist, wie man aus der Form der Beziehungen leicht übersieht, nicht zu erzielen; wohl aber ist die Möglichkeit gegeben, den Versuch so einzurichten, daß nach beendeter Reaktion die H·-Ionen-Konzentration auch theoretisch dieselbe als zu Anfang ist, so daß sich für $t = \infty$ der Säureverbrauch und der Säuregewinn gerade kompensieren, also $\frac{\bar{y}}{4} - \bar{x} = 0$. Dann geht

[1] Für den Reaktionsbeginn ist dies nur dann möglich, wenn $\frac{y}{4} - x < 0$.

[2] Vgl. bezüglich ihrer Ausführung Anmerkung 1, p. 862.

[3] Vgl. Katalytische Studien, III, l. c., p. 1436.

Tabelle 22.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01090$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}1085$. $CH_3COOH = 0{\cdot}020$. $CH_3COONa = 0{\cdot}002$.
$MoO_3 = 5.10^{-6}$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	k_x	k_y
0	0·01085	—	0·01090	—	—	—	—	—
3	0·01007	0·00078	0·00802	0·00288	0·00240	0·00048	1·62	0·0765
5	0·00957	0·00128	0·00577	0·00513	0·00440	0·00073	1·72	0·0862
7	0·00915	0·00170	0·00347	0·00743	0·00654	0·00089	1·77	0·0935
9	0·00875	0·00210	0·00090	0·01000	0·00903	0·00097	1·87	0·1025
11	0·00862	0·00223	0·00020	0·01070	0·00968	0·00102	1·72	(0·0903)
13	0·00852	0·00233	0·0000	0·01090	0·00980	0·00110	—	—

Tabelle 23.

$MoO_3 = 1{\cdot}5.10^{-6}$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	k_x	k_y
0	0·01085	—	0·01090	—	—	—	—	—
5	0·00997	0·00088	0·00920	0·00170	0·00094	0·00076	1·45	0·0181
7	0·00970	0·00115	0·00867	0·00223	0·00123	0·00100	1·42	0·0171
11	0·00910	0·00175	0·00760	0·00330	0·00177	0·00153	1·51	0·0161

die H·-Ionen-Konzentration notwendig durch ein (im allgemeinen ziemlich flaches) Maximum oder Minimum, und man wird so ersichtlicherweise der praktischen Konstanz der H·-Ionen am

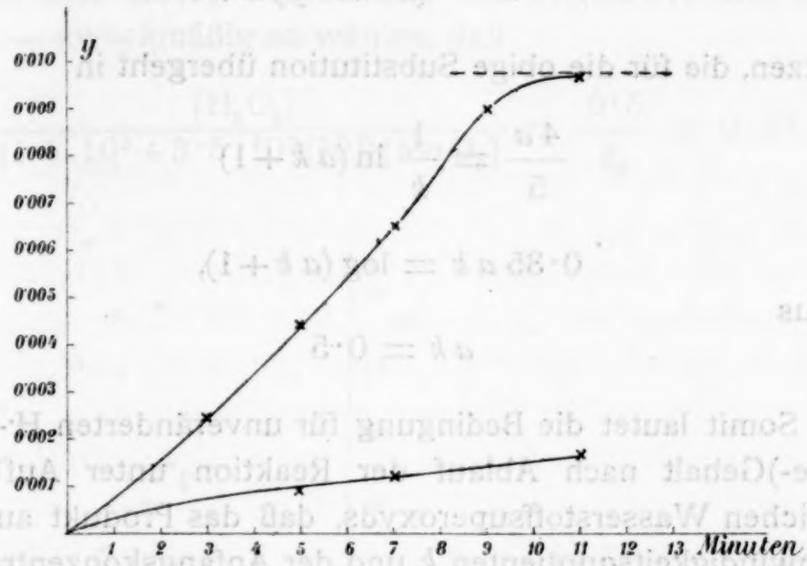


Fig. 3.

nächsten kommen. Die Bedingung hierfür erhält man für den Fall, daß die Reaktion mit völligem Verbrauch an H_2O_2 (der Anfangskonzentration a) endigt, durch Einsetzen von

$$\bar{x} + \bar{y} = a$$

$$\frac{\bar{y}}{4} - \bar{x} = 0,$$

also

$$\bar{y} = \frac{4}{5} a$$

$$\bar{x} = \frac{1}{5} a$$

in die zwischen x und y bestehende Beziehung, wie sie durch Integration der $\frac{dy}{dx}$ bestimmenden Differentialgleichung (p. 850) resultiert. An deren Stelle läßt sich, was hier bei Überschuß von Essigsäure und Natriumacetat offenbar mit ganz besonders

großer Annäherung statthaft ist, die einfachere, wenn auch nicht völlig exakte Beziehung (p. 823)

$$y = \frac{1}{k} \ln \frac{a\,k+1}{(a-x-y)\,k+1}$$

benutzen, die für die obige Substitution übergeht in

$$\frac{4\,a}{5} = \frac{1}{k} \ln (a\,k+1)$$

oder

$$0{\cdot}35\,a\,k = \log (a\,k+1),$$

woraus

$$a\,k = 0{\cdot}5$$

folgt. Somit lautet die Bedingung für unveränderten H·-Ionen-(Säure-)Gehalt nach Ablauf der Reaktion unter Aufbrauch sämtlichen Wasserstoffsuperoxyds, daß das Produkt aus dem Geschwindigkeitsquotienten k und der Anfangskonzentration a des H_2O_2 0·5 beträgt; ist das Produkt größer als 0·5, so schließt die Säurebilanz mit einer Abnahme, ist es kleiner als 0·5, mit einer Zunahme.

In dem nachfolgenden Diagramm Fig. 4, in welchem als Abszissen $\frac{\bar{y}}{4} - \bar{x}$, als Ordinaten $a\,k$ eingetragen sind, findet sich diese Beziehung geprüft; dasselbe zeigt, daß die durch $a\,k = 0{\cdot}5$ gezogene Parallele zur Abszissenachse die Versuche[1] in der Tat in zwei Gruppen trennt: in die im rechten unteren Felde enthaltenen mit positivem $\left(\frac{\bar{y}}{4} - \bar{x}\right)$ (Säurezuwachs) und in die im linken oberen Felde enthaltenen mit negativem $\left(\frac{\bar{y}}{4} - \bar{x}\right)$ (Säureabnahme); in die beiden anderen Quadranten kommen — mit einigen wenigen, an der Grenze

[1] Es sind sämtliche Versuche, auch aus der vorausgegangenen Arbeit, eingetragen, soweit sie auf der Zeichenfläche Platz finden und bis zum — praktischen — Verschwinden des Wasserstoffsuperoxyds verfolgt wurden. Der Aufbruch des in den meisten Fällen zur Zeit der letzten Bestimmung noch gefundenen kleinen Wasserstoffsuperoxydrestes ist für die endgültige Säurebilanz ohne Belang.

liegenden, durch Versuchsunregelmäßigkeiten bedingten Ausnahmen — keine Versuchsdaten zu liegen. Man wird also, soll der Säuregehalt nach Aufbrauch des Wasserstoffsuperoxyds keine Veränderung erleiden, die Anfangsbedingungen — abgesehen von einem Überschusse an CH_3COOH und seines Salzes — zweckmäßig so wählen, daß

$$\frac{[H_2O_2]}{(1{\cdot}5.10^3+3{\cdot}5.10^7[H^{\cdot}])[MoO_3]} = \frac{0{\cdot}5}{k_x} = 0{\cdot}33.$$

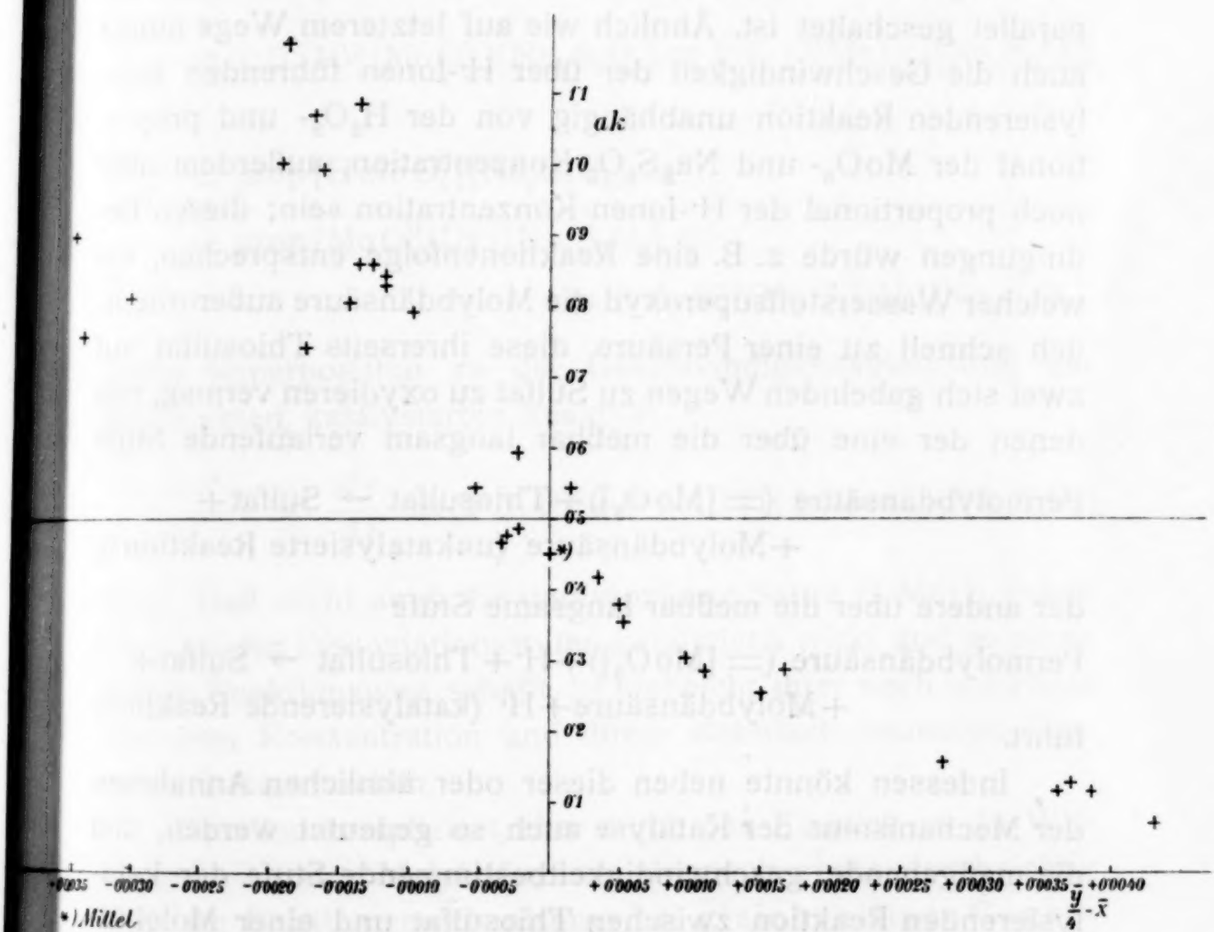


Fig. 4.

Bei vielen der mitgeteilten Versuche erwies sich diese Beziehung zur Schaffung geeigneter Versuchsverhältnisse als sehr nützlich.

D. Mechanismus der H·-Ionen-Katalyse.

Die hier aufgezeigte H·-Ionen-Katalyse führt zu der Frage nach ihrem Mechanismus, sofern man nicht von vornherein

anzunehmen geneigt ist, daß es sich hier bloß um eine Gegenwartswirkung der H·-Ionen handelt, die in einer ihrer Konzentration proportionalen Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante zum Ausdruck kommt. Anderenfalls wird man nach der formalen Gesetzmäßigkeit dieser Katalyse die Rolle der H·-Ionen wohl in einer durch sie ermöglichten Schaffung eines zweiten Reaktionsweges zu suchen haben, der von H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ über MoO_3 zu Sulfat führt und der dem durch MoO_3 in die Richtung zu Sulfat abgelenkten, unkatalysierten Reaktionswege parallel geschaltet ist. Ähnlich wie auf letzterem Wege müßte auch die Geschwindigkeit der über H·-Ionen führenden katalysierenden Reaktion unabhängig von der H_2O_2- und proportional der MoO_3- und $Na_2S_2O_3$-Konzentration, außerdem aber noch proportional der H·-Ionen-Konzentration sein; diesen Bedingungen würde z. B. eine Reaktionenfolge entsprechen, bei welcher Wasserstoffsuperoxyd die Molybdänsäure außerordentlich schnell zu einer Persäure, diese ihrerseits Thiosulfat auf zwei sich gabelnden Wegen zu Sulfat zu oxydieren vermag, von denen der eine über die meßbar langsam verlaufende Stufe

Permolybdänsäure ($= [MoO_3]$) + Thiosulfat → Sulfat +
+ Molybdänsäure (unkatalysierte Reaktion[1]),

der andere über die meßbar langsame Stufe

Permolybdänsäure ($= [MoO_3]$) + H· + Thiosulfat → Sulfat +
+ Molybdänsäure + H· (katalysierende Reaktion)

führt.

Indessen könnte neben dieser oder ähnlichen Annahmen der Mechanismus der Katalyse auch so gedeutet werden, daß die maßgebende, geschwindigkeitbestimmende Stufe der katalysierenden Reaktion zwischen Thiosulfat und einer Molekülgattung spielt, deren Konzentration der MoO_3- und der H·-Konzentration proportional ist. Diese Molekülgattung könnte die erste Dissoziationsstufe der aus H_2O_2 und MoO_3 unendlich schnell entstehenden Permolybdänsäure sein, der unpräjudizierlich die Zusammensetzung H_2MoO_5 gegeben sei, sofern wir der letzteren den Charakter einer starken zweibasischen Säure zuschreiben; die Konzentration ihrer ersten Dissoziationsstufe

[1] Vgl. Katalytische Studien, III, p. 1470.

ergibt sich hiernach gemäß dem elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichte

$$H^{\cdot} + MoO_5'' \rightleftarrows HMoO_5'$$

nach dem Massenwirkungsgesetze zu

$$[HMoO_5'] = \text{prop}\,[MoO_5''][H^{\cdot}] \doteq \text{prop}\,[MoO_3][H^{\cdot}].$$

Demzufolge hätten wir die geschwindigkeitbestimmenden Parallelreaktionen

$$\frac{dy_1}{dt} = 1 \cdot 5.10^3 [MoO_5''][Na_2S_2O_3] = 1 \cdot 5.1^3 [MoO_3][Na_2S_2O_3]$$

$$\frac{dy_2}{dt} = \text{prop}\,[HMoO_5'][Na_2S_2O_3] =$$

$$= \text{prop}\,[MoO_5''][H^{\cdot}][Na_2S_2O_3] =$$

$$= 3 \cdot 5.10^7 [MoO_3][H^{\cdot}][Na_2S_2O_3],$$

deren Superposition zu der Geschwindigkeitsgleichung der abgelenkten, katalysierten Reaktion

$$\frac{dy_1 + dy_2}{dt} = \frac{dy}{dt} = (1 \cdot 5.10^3 + 3 \cdot 5.10^7 [H^{\cdot}])[MoO_3][Na_2S_2O_3]$$

führt. Daß nicht auch die undissoziierte Säure H_2MoO_5 neben ihren beiden Dissoziationsstufen katalytisch wirkt und so einen dritten Reaktionsweg schafft, ist vielleicht ihrer noch um vieles kleineren Konzentration und ihrem elektrisch neutralen Charakter zuzuschreiben.

Ziemlich kompliziert, aber durch den Einblick in die Wirkungsweise der Molybdänsäure dennoch recht durchsichtig wird der Reaktionsmechanismus bei gleichzeitiger Gegenwart von Molybdänsäure und Jodionen in einer (sauren) H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ haltigen Lösung. Wie ich schon an anderer Stelle[1] erwähnt habe, kommt bei Anwesenheit von Jodionen die reaktionsablenkende Funktion der Molybdänsäure nur in vermindertem Ausmaße zum Ausdruck, da bei Gegenwart der ersteren auch die Tetrathionatreaktion — auf dem Wege der durch MoO_3 beschleunigten Jodentbindung aus Wasserstoff-

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie, *18* (1912), 705.

superoxyd und Jodion[1] — durch MoO_3 katalysiert wird; Jodionen lenken also gewissermaßen die durch MoO_3 in die Richtung zu Sulfat abgelenkte H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion wieder in die ursprüngliche Richtung gegen Tetrathionat zurück. Das nachfolgende Schema[2] mag den Mechanismus dieser katalytischen Vorgänge verdeutlichen:

$$H_2O_2 \begin{cases} + S_2O_3'' \overset{1\cdot53}{\rightarrow} S_2O_3 + O'' \begin{cases} S_2O_3 + S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6'' \\ O'' + 2\,H^\cdot \rightarrow H_2O \end{cases} \\ + MoO_4'' \rightarrow \begin{matrix} HMoO_5' \\ \text{und} \\ MoO_5'' \end{matrix} \begin{cases} HMoO_5' + S_2O_3'' \overset{3\cdot5\cdot10^7}{\rightarrow}{}^{3} \ldots\ldots \\ (MoO_5'' + H^\cdot + S_2O_3'') \\ \qquad \ldots\ldots \rightarrow MoO_4'' + H^\cdot + SO_4'' \\ MoO_5'' + S_2O_3'' \overset{1\cdot5\cdot10^3}{\rightarrow} \ldots\ldots \\ \qquad \ldots\ldots \rightarrow MoO_4'' + SO_4'' \\ MoO_5'' + J' \overset{7\cdot6\cdot10^3}{\rightarrow}{}^{4} \quad MoO_4'' + JO'^{\,5} \quad JO' + J' + 2\,H^\cdot \rightarrow J_2 + H_2O^{\,6} \\ \qquad\qquad J_2 + S_2O_3'' \rightarrow S_2O_3 + 2\,J'^{\,7} \quad S_2O_3 + S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6'' \end{cases} \\ + J' \overset{0\cdot66}{\rightarrow} JO' \quad JO' + J' + 2\,H^\cdot \rightarrow J_2 + H_2O^{\,6} \quad J_2 + S_2O_3'' \rightarrow S_2O_3 + 2\,J'^{\,7} \quad S_2O_3 + S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6'' \end{cases}$$

[1] J. Brode, Zeitschr. f. physik. Chemie, *37* (1901), 257.

[2] Die Beschleunigung der H_2O_2-J'-Reaktion und der H_2O_2-S_2O_3''-Reaktion durch H·-Ionen ist hierin nicht berücksichtigt.

[3] Bezogen auf $[H^\cdot] = 1$, $[MoO_5''] = 1$.

[4] Berechnet aus den Zahlen Brode's, l. c.

[5] Wahrscheinlicher Mechanismus in Analogie zu der H_2O_2-J'-Reaktion und gemäß der gleichen — bimolekularen — Reaktionskinetik.

[6] Verläuft wohl selbst wieder in Stufen: $JO' + J' \rightarrow J_2 + O''$, $O'' + 2\,H^\cdot \rightarrow H_2O$.

[7] Vermutungsweise; vgl. E. Abel, Sitzungsber. der Wiener Akad., math.-nat. Kl., *116*, Abt. IIb, Juli 1907, p. 56.

Die gefiederten Pfeile bezeichnen die langsamen, geschwindigkeitbestimmenden Teilreaktionen, die über den Pfeilen befindlichen Zahlenangaben ihre Geschwindigkeiten (25° C.), sofern die Zeit in Minuten, die Konzentration der Molybdänsäure in Molen MoO_3 und die Konzentrationen der übrigen Komponenten in Äquivalenten pro Liter angegeben sind.

E. Schlußbemerkung.

Die in dieser Untersuchung behandelte H·-Ionen-Katalyse der Sulfatbildung aus H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ bei Gegenwart von MoO_3 macht die reaktionsablenkende Wirksamkeit dieses Zusatzes noch um vieles empfindlicher, als es die vorausgehende Abhandlung erkennen ließ. Durch Vergleichsversuche läßt sich Mo auf diese Weise an der Hand des Reaktionsproduktes (des gebildeten Sulfats) noch in Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-9} (10^{-8} % Mo) nachweisen und eine noch größere Empfindlichkeit wird nur durch die störenden Nebenreaktionen verhindert, die bekanntlich Säure in größerer Konzentration in Gegenwart von Thiosulfat hervorruft. Auf der anderen Seite gibt der beschleunigende Einfluß der H·-Ionen Mittel an die Hand, um Thiosulfat durch Wasserstoffsuperoxyd mit sehr viel kleinerer MoO_3-Konzentration quantitativ zu Sulfat zu oxydieren, als dies sonst möglich wäre. Dabei wird man zweckmäßigerweise die beiden Komponenten nicht im stöchiometrischen Verhältnisse (1:8) aufeinander einwirken lassen, denn wachsender H_2O_2-Gehalt bevorzugt, wie an früherer Stelle gezeigt wurde, gerade die Tetrathionatbildung, sondern man wird die Oxydation durch portionenweisen Zusatz von H_2O_2 bewerkstelligen. Auch wird man trotz der autokatalytischen Wirkungsweise der H·Ionen die Oxydation nicht in analytisch neutraler Lösung, also unter Ausschluß zugesetzter Säure beginnen lassen, sondern womöglich für einen, wenn auch sehr geringfügigen, anfänglichen Säuregehalt Sorge tragen; anderenfalls könnte durch den noch wenig bekannten, aber jedenfalls schnellen Umsatz zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat in neutraler Lösung diese zu Anfang alkalisch werden, wodurch einerseits die autokatalytische Funktion der H·-Ionen nicht unmittelbar in Wirksamkeit treten kann, die Sulfatbildung also auf Kosten eines anderweitigen

superoxyd und Jodion[1] — durch MoO_3 katalysiert wird; Jodionen lenken also gewissermaßen die durch MoO_3 in die Richtung zu Sulfat abgelenkte H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion wieder in die ursprüngliche Richtung zu Tetrathionat zurück. Das

Verbrauches an Thiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd verzögert wird, andrerseits diese selbst verschiedentlichen Komplikationen unterworfen sein kann.

F. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die durch MoO_3 aus der Richtung gegen Tetrathionat in die Richtung gegen Sulfat abgelenkte Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfat-Reaktion

$$4\,H_2O_2 + S_2O_3'' \rightarrow 2\,SO_4'' + 2\,H^{\cdot} + 3\,H_2O$$

wird durch $H^{\cdot}$-Ionen proportional ihrer Konzentration beschleunigt; der Beschleunigungskoeffizient ist $3 \cdot 5 \cdot 10^7$ (25° C.), sofern die Zeit in Minuten, die Konzentrationen in *g*-Formel-, beziehungsweise -Äquivalentgewichten $\left(\frac{H_2O_2}{2}\right)$, $(Na_2S_2O_3)$ und (MoO_3) ausgedrückt werden. Mithin ist die Geschwindigkeit der — reinen — Sulfatbildung in ihrer Abhängigkeit von sämtlichen sie beeinflussenden Faktoren gegeben durch die Differentialgleichung:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = (1 \cdot 5 \cdot 10^8 + 3 \cdot 5 \cdot 10^7 [H^{\cdot}])\,[MoO_3]\,[Na_2S_2O_3].$$

2. Da die Sulfatreaktion selbst $H^{\cdot}$-Ionen liefert, so wird die katalytische Wirksamkeit der $H^{\cdot}$-Ionen zu einer autokatalytischen. Bei Gegenwart von CH_3COOH und CH_3COONa (zur Schaffung wohldefinierter $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentrationen) lautet mithin die Geschwindigkeitsgleichung bei — praktischem — Ausschluß der Tetrathionatbildung:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{dy}{dt} =$$

$$= \left\{1 \cdot 5 \cdot 10^8 + 3 \cdot 5 \cdot 10^7 \cdot k \frac{(CH_3COOH) + \frac{y}{4}}{\alpha\left[(CH_3COONa) - \frac{y}{4}\right]}\right\} \cdot [MoO_3]\left[(Na_2S_2O_3) - \frac{y}{8}\right],$$

sofern die rund geklammerten Größen die Anfangskonzentrationen, α den Dissoziationsgrad des Acetats und k die Dissoziationskonstante der Essigsäure ($1{\cdot}8.10^{-5}$) bedeuten. Die durch Integration dieser Differentialgleichung erhaltene Beziehung für die Kinetik der Sulfatbildung unter den angegebenen Versuchsbedingungen ließ sich an der Erfahrung befriedigend bestätigen.

3. Waltet die Sulfatbildung nicht so weitgehend vor, daß daneben die Tetrathionatbildung praktisch zurücktritt, so superponiert sich über die $H^{\cdot}$-Ionen liefernde Rolle der ersteren die $H^{\cdot}$-Ionen verbrauchende der letzteren, und der Effekt der begleitenden Tetrathionatreaktion ist eine Verzögerung der autokatalytischen Wirksamkeit der $H^{\cdot}$-Ionen, die sogar zu einem Zeichenwechsel der Autokatalyse, zu einer Umkehrung der positiven in negative Autokatalyse, führen kann.

4. Bezüglich des Mechanismus der $H^{\cdot}$-Ionenkatalyse wurden einzelne Möglichkeiten erörtert; insbesondere scheint es plausibel, daß die Katalyse durch eine Oxydationsreaktion zustande kommt, die zwischen dem ersten Dissoziationsprodukt (etwa $HMoO_5'$) einer intermediär entstehenden und weitgehend dissoziierten Permolybdänsäure (etwa $H_2MoO_5 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + MoO_5'' \rightleftarrows H^{\cdot} + HMoO_5'$) und Thiosulfat vor sich geht und die der zeitlich maßgebenden, zwischen dem Permolybdänsäureanion (etwa MoO_5'') und Thiosulfat verlaufenden Stufe der unbeschleunigten Sulfatreaktion parallel ist.

G. Anhang.

Von **E. Abel** und **G. Baum.**

Durch die vorstehende Untersuchung ist der Beschleunigungskoeffizient der $H^{\cdot}$-Ionen zu $3{\cdot}5.10^7$ (25°) festgelegt. Es erscheint mir indessen als wissenschaftliche Pflicht, im Anschlusse hieran eine in Gemeinschaft mit Herrn Baum durchgeführte Versuchsserie hier mitzuteilen, die unter Auffindung der durchaus gleichen Gesetzmäßigkeiten einen der Größenordnung nach (10^7) wohl übereinstimmenden, dem numerischen Werte nach aber etwas höheren Beschleunigungskoeffizienten ergab, ohne daß es gelang, über die Ursache dieser

zahlenmäßigen Diskrepanz einen sicheren Aufschluß zu erhalten. Es sei nur bemerkt, daß das nachstehende Zahlenmaterial aus einer in sich abgeschlossenen Versuchsreihe stammt, die zu einem sehr verschiedenen Zeitpunkte, an anderer Arbeitsstätte und mit durchaus anderen — wenn auch scheinbar reinsten — Reagenzien durchgeführt wurde, als dies bei allen übrigen Versuchen[1] der Fall war. Dies legt wohl die Vermutung nahe, daß ein in einer der Lösungskomponenten oder vielleicht auch in der Laboratoriumsatmosphäre enthaltener Katalysator mit im Spiele war, der die beschleunigende Wirksamkeit der H·-Ionen scheinbar vergrößerte.[2] Jedenfalls waren die Versuche, wie man unter anderem aus den (durch * bezeichneten) Parallelbestimmungen, sowie aus der Einordnung in alle sonstigen Gesetzmäßigkeiten ersieht, zur Zeit ihrer Durchführung gut reproduzierbar und gaben weder einen Anhaltspunkt noch Veranlassung zur Nachforschung nach irgendwelchen Besonderheiten. Erst als ich nach etwa Jahresfrist zum Studium der Autokatalyse überging, erkannte ich, daß ein nun nicht mehr auffindbarer Faktor die numerischen Werte seinerzeit etwas modifiziert haben mußte; es war das zahlenmäßige Resultat nicht mehr erhältlich, das aus dem nachfolgenden, der seinerzeitigen Untersuchung entstammenden Zahlenmaterial deutlich zum Ausdrucke kommt.

[1] Mit Ausnahme der beiden Versuche Tabelle Nr. 22 und 23, die obiger Versuchsreihe entstammen.

[2] Bei Ausschluß der H·-Ionen-Katalyse, also bei Herabdrückung der H·-Ionen-Konzentration zeigte die Sulfatbildung auch unter den oben geschilderten Arbeitsverhältnissen ein völlig normales Verhalten ($_{00}k_y = 1 \cdot 5 . 10^3$).

Tabelle 24.

$MoO_3 = 5.10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 5 \cdot 9.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 01157$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01072$. $CH_3COOH = 0 \cdot 06$. $CH_3COONa = 0 \cdot 02$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01072	—	0·01157	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00960	0·00112	0·00945	0·00212	0·00114	0·00098	0·01016	0·01051	(1·93)	0·0225	0·00113	—0·00070
7*	0·00945	0·00127	0·00897	0·00260	0·00152	0·00108	0·01008	0·01027	1·50	0·0216	0·00159	—0·00070
10	0·00890	0·00182	0·00757	0·00400	0·00249	0·00151	0·00981	0·00957	1·61	0·0254	0·00249	—0·00089
13*	0·00882	0·00190	0·00767	0·00390	0·00228	0·00162	0·00977	0·00962	1·45	(0·0180)	0·00246	—0·00105
15	0·00825	0·00247	0·00610	0·00547	0·00343	0·00204	0·00948	0·00883	1·63	0·0242	0·00351	—0·00119
20*	0·00795	0·00277	0·00467	0·00690	0·00472	0·00218	0·00933	0·00812	1·44	0·0253	0·00458	—0·00100
25	0·00742	0·00330	0·00282	0·00875	0·00623	0·00252	0·00907	0·00719	1·55	0·0275	0·00617	—0·00097
30*	0·00727	0·00345	0·00145	0·01012	0·00762	0·00250	0·00899	0·00651	1·43	0·0283	0·00775	—0·00060
38	0·00695	0·00377	0·00087	0·01070	0·00792	0·00278	0·00883	0·00622	(1·33)	0·0236	0·00790	—0·00080
45*	0·00700	0·00372	0·00040	0·01117	0·00851	0·00266	0·00886	0·00598	—	(0·0214)	0·00832	—0·00054
48	0·00690	0·00382	0·00027	0·01130	0·00855	0·00275	0·00881	0·00592	—	(0·0202)	0·00852	(—0·00061)
								Mittel.....	1·51	0·0248		—0·00084
									$k = 60 \cdot 9$			

Tabelle 25.

$MoO_3 = 5.10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 7.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}00965$, $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01062$. $CH_3COOH = 0{\cdot}10$. $CH_3COONa = 0{\cdot}03$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01062	—	0·00965	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·01015	0·00047	0·00825	0·00140	0·00106	0·00034	0·01038	0·00895	(1·22)	0·0342	0·00106	—0·00008
5*	0·00980	0·00082	0·00735	0·00230	0·00169	0·00061	0·01021	0·00850	1·41	0·0331	0·00168	—0·00019
8	0·00940	0·00122	0·00597	0·00368	0·00282	0·00086	0·01001	0·00781	1·38	0·0352	0·00286	—0·00016
10*	0·00910	0·00152	0·00492	0·00473	0·00367	0·00106	0·00986	0·00728	1·48	0·0372	0·00364	—0·00014
13	0·00885	0·00177	0·00382	0·00583	0·00464	0·00119	0·00973	0·00673	1·40	0·0368	0·00468	—0·00003
15*	0·00862	0·00200	0·00307	0·00658	0·00522	0·00136	0·00962	0·00636	1·47	0·0362	0·00532	—0·00006
20	0·00832	0·00230	0·00102	0·00863	0·00722	0·00141	0·00947	0·00533	1·40	0·0382	0·00719	+0·00039
25*	0·00805	0·00257	0·00022	0·00943	0·00783	0·00160	0·00933	0·00493	1·39	0·0336	0·00798	+0·00036
								Mittel.....	1·42	0·0357		0·0000
									$k = 39{\cdot}8$			

Tabelle 26.

$MoO_3 = 7.10^{-6}$. $[H\cdot]_m = 9\cdot5.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0\cdot02482$. $Na_2S_2O_3 = 0\cdot01095$. $CH_3COOH = 0\cdot50$. $CH_3COONa = 0\cdot12$

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01095	—	0·02482	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00975	0·00120	0·02262	0·00220	0·00114	0·00106	0·01035	0·02372	1·44	(0·0358)	0·00114	—0·00078
7	0·00825	0·00270	0·01945	0·00537	0·00305	0·00232	0·00960	0·02213	1·57	0·0454	0·00270	—0·00156
12	0·00687	0·00408	0·01617	0·00865	0·00522	0·00343	0·00896	0·02049	1·56	0·0486	0·00519	—0·00213
17	0·00582	0·00513	0·01362	0·01120	0·00694	0·00426	0·00838	0·01922	1·57	0·0486	0·00690	—0·00253
27	0·00437	0·00658	0·00970	0·01512	0·00975	0·00537	0·00766	0·01726	1·52	0·0471	0·00973	—0·00293
41	0·00327	0·00768	0·00622	0·01860	0·01248	0·00618	0·00711	0·01552	(1·35)	(0·0430)	0·01249	—0·00294
61	0·00235	0·00860	0·00260	0·02222	0·01560	0·00662	0·00665	0·01371	(1·21)	(0·0386)	0·01561	—0·00332
81	0·00190	0·00905	0·00085	0·02397	0·01704	0·00693	0·00642	0·01283	(1·04)	(0·0328)	0·01730	—0·00267
								Mittel.....	1·53	0·0474		—0·00236
									$k = 32\cdot4$			

Tabelle 27.

$MoO_3 = 7.10^{-6}$. $[H\cdot]m = 9{\cdot}8.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}01240$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01095$. $CH_3COOH = 0{\cdot}50$. $CH_3COONa = 0{\cdot}12$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]m$	$[H_2O_2]m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01095	—	0·01240	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00970	0·00125	0·00905	0·00335	0·00240	0·00095	0·01032	0·01072	1·72	0·0465	0·00236	—0·00035
9	0·00895	0·00200	0·00647	0·00593	0·00449	0·00144	0·00995	0·00943	1·70	0·0533	0·00443	—0·00032
12	0·00835	0·00260	0·00452	0·00788	0·00604	0·00184	0·00965	0·00846	1·88	0·0522	0·00606	—0·00033
19	0·00775	0·00320	0·00160	0·01080	0·00868	0·00212	0·00935	0·00700	1·70	0·0488	0·00870	+0·00005
27	0·00752	0·00343	0·00035	0·01205	0·00988	0·00217	0·00923	0·00637	(1·37)	(0·0396)	0·00990	+0·00030
33	0·00750	0·00345	0·00020	0·01220	0·01000	0·00220	0·00922	0·00630	(1·15)	(0·0330)	0·01001	+0·00030
								Mittel.....	1·75	0·0502		—0·00006
									$k = 34{\cdot}9$			

Tabelle 28.

$MoO_3 = 5.10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 15{\cdot}4.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}01135$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01035$. $CH_3COOH = 0{\cdot}12$. $CH_3COONa = 0{\cdot}02$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01035	—	0·01135	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00975	0·00060	0·00942	0·00193	0·00152	0·00041	0·01005	0·01038	1·31	0·0505	0·00088	−0·00003
5*	0·00935	0·00100	0·00815	0·00320	0·00252	0·00068	0·00985	0·00975	1·42	0·0540	0·00241	−0·00005
8	0·00880	0·00155	0·00610	0·00525	0·00423	0·00102	0·00957	0·00872	1·53	0·0553	0·00439	+0·00004
10*	0·00860	0·00175	0·00500	0·00635	0·00526	0·00109	0·00947	0·00817	1·41	0·0555	0·00520	+0·00022
13	0·00820	0·00215	0·00317	0·00818	0·00690	0·00128	0·00927	0·00726	1·47	0·0572	0·00688	+0·00044
15*	0·00802	0·00233	0·00222	0·00913	0·00777	0·00136	0·00918	0·00678	1·46	0·0565	0·00776	+0·00058
18	0·00777	0·00258	0·00080	0·01055	0·00911	0·00144	0·00906	0·00607	1·45	0·0558	0·00890	+0·00084
20*	0·00765	0·00270	0·00025	0·01110	0·00960	0·00150	0·00900	0·00580	1·43	0·0535	0·00960	+0·00090
23*	0·00760	0·00275	0·00012	0·01123	0·00969	0·00154	0·00897	0·00573	(1·30)	(0·0470)	0·00970	(+0·00088)
								Mittel.....	1·43	0·0548		+0·00037
									$k = 26{\cdot}1$			

Tabelle 29.

$MoO_3 = 4.10^{-6}$. $[H^{\cdot}]m = 17{\cdot}5.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}02482$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01095$. $CH_3COOH = 0{\cdot}50$. $CH_3COONa = 0{\cdot}06$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]m$	$[H_2O_2]m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01095	—	0·02482	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00895	0·00200	0·02100	0·00382	0·00206	0·00176	0·00995	0·02291	1·55	(0·0414)	0·00222	—0·00125
10	0·00745	0·00350	0·01752	0·00730	0·00434	0·00296	0·00920	0·02117	1·53	0·0472	0·00430	—0·00188
15	0·00625	0·00470	0·01422	0·01060	0·00674	0·00386	0·00860	0·01952	1·53	0·0523	0·00660	—0·00218
20	0·00532	0·00563	0·01220	0·01262	0·00799	0·00463	0·00813	0·01851	1·54	0·0491	0·00796	—0·00264
29	0·00422	0·00673	0·00960	0·01522	0·00968	0·00554	0·00758	0·01721	1·47	0·0441	0·00985	—0·00312
39	0·00340	0·00755	0·00657	0·01825	0·01224	0·00601	0·00717	0·01569	(1·38)	0·0439	0·01180	—0·00295
44	0·00315	0·00780	0·00597	0·01885	0·01262	0·00623	0·00705	0·01539	(1·31)	(0·0407)	0·01280	—0·00310
48	0·00285	0·00810	0·00552	0·01930	0·01280	0·00650	0·00690	0·01517	(1·30)	(0·0387)	0·01310	—0·00330
								Mittel.....	1·52	0·0473		—0·00255
									$k = 32{\cdot}2$			

Tabelle 30.

$MoO_3 = 4.10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 18{\cdot}4.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}01240$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01095$. $CH_3COOH = 0{\cdot}50$. $CH_3COONa = 0{\cdot}06$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01095	—	0·01240	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·01005	0·00090	0·01000	0·00240	0·00172	0·00068	0·01050	0·01120	(1·93)	0·0546	0·00172	−0·00025
7	0·00935	0·00160	0·00805	0·00435	0·00314	0·00121	0·01015	0·01022	1·67	0·0452	0·00324	−0·00043
11	0·00870	0·00225	0·00572	0·00668	0·00507	0·00161	0·00982	0·00906	1·65	0·0469	0·00510	−0·00034
16	0·00807	0·00288	0·00265	0·00975	0·00785	0·00190	0·00951	0·00752	1·66	0·0516	0·00785	+0·00006
21	0·00770	0·00325	0·00110	0·01130	0·00920	0·00210	0·00932	0·00675	1·59	0·0470	0·00924	+0·00020
30	0·00752	0·00343	0·00025	0·01215	0·00998	0·00217	0·00923	0·00632	(1·24)	(0·0361)	0·01006	+0·00032
								Mittel.....	1·64	0·0491		−0·00007
									$k = 33{\cdot}4$			

Tabelle 31.

$MoO_3 = 5.10^{-6}$. $[H^+]_m = 22 \cdot 1.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 00975$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01062$. $CH_3COOH = 0 \cdot 50$. $CH_3COONa = 0 \cdot 05$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01062	—	0·00975	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·01010	0·00052	0·00740	0·00235	0·00209	0·00026	0·01036	0·00857	(0·98)	0·0673	0·00185	+0·00026
5*	0·00960	0·00102	0·00565	0·00410	0·00351	0·00059	0·01011	0·00770	1·52	0·0695	0·00338	+0·00029
8	0·00920	0·00142	0·00407	0·00568	0·00487	0·00081	0·00991	0·00691	1·48	0·0615	0·00473	+0·00041
10*	0·00895	0·00167	0·00217	0·00758	0·00677	0·00081	0·00978	0·00596	1·39	0·0693	0·00666	+0·00088
13	0·00862	0·00200	0·00085	0·00890	0·00790	0·00100	0·00962	0·00530	1·51	0·0633	0·00790	+0·00097
15*	0·00850	0·00212	0·00040	0·00935	0·00826	0·00109	0·00956	0·00507	1·50	(0·0577)	0·00827	+0·00097
18	0·00847	0·00215	0·00010	0·00965	0·00859	0·00106	0·00954	0·00492	(1·26)	(0·0499)	0·00853	(+0·00109)
								Mittel.....	1·48	0·0662		+0·00063
									$k = 22 \cdot 4$			

Tabelle 32.

$MoO_3 = 3 \cdot 5 . 10^{-6}$. $[H\cdot]m = 23 \cdot 2 . 10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 02482$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01095$. $CH_3COOH = 0 \cdot 45$. $CH_3COONa = 0 \cdot 04$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]m$	$[H_2O_2]m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01095	—	0·02482	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	0·00765	0·00330	0·01760	0·00722	0·00448	0·00274	0·00930	0·02121	1·74	0·0604	0·00452	—0·00162
13	0·00647	0·00448	0·01367	0·01115	0·00762	0·00353	0·00871	0·01924	1·62	0·0672	0·00740	—0·00160
22	0·00505	0·00590	0·01000	0·01482	0·01020	0·00462	0·00800	0·01741	1·51	0·0580	0·01014	—0·00207
35	0·00382	0·00713	0·00567	0·01915	0·01378	0·00537	0·00738	0·01524	1·37	0·0534	0·01360	—0·00193
40	0·00350	0·00745	0·00432	0·02050	0·01494	0·00556	0·00722	0·01457	(1·32)	0·0520	0·01492	—0·00183
46	0·00312	0·00783	0·00285	0·02197	0·01614	0·00583	0·00703	0·01383	(1·30)	0·0500	0·01620	—0·00180
57	0·00275	0·00820	0·00070	0·02412	0·01818	0·00594	0·00685	0·01271	—	(0·0467)	0·01831	—0·00140
63	0·00265	0·00830	0·00030	0·02452	0·01860	0·00592	0·00680	0·01256	—	(0·0435)	0·01865	(—0·00127)
								Mittel.....	1·56	0·0568		—0·00175
									$k = 27 \cdot 4$			

Tabelle 33.

$MoO_3 = 3 \cdot 5 . 10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 24 \cdot 6 . 10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 01240$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01095$. $CH_3COOH = 0 \cdot 45$. $CH_3COONa = 0 \cdot 04$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01095	—	0·01240	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·01030	0·00065	0·01030	0·00210	0·00165	0·00045	0·01062	0·01135	(1·25)	0·0518	0·00156	−0·00004
7	0·00945	0·00150	0·00732	0·00508	0·00409	0·00099	0·01020	0·00986	1·41	0·0574	0·00395	+0·00003
11	0·00875	0·00220	0·00455	0·00785	0·00645	0·00140	0·00985	0·00847	1·52	0·0595	0·00632	+0·00021
16	0·00820	0·00275	0·00165	0·01075	0·00914	0·00161	0·00957	0·00702	1·50	0·0596	0·00900	+0·00067
22	0·00790	0·00305	0·00015	0·01225	0·01052	0·00173	0·00942	0·00627	(1·33)	0·0508	0·01055	+0·00090
								Mittel.....	1·48	0·0558		+0·00035
									$k = 26 \cdot 6$			

Tabelle 34.

$MoO_3 = 5.10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 36{\cdot}8.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}00975$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01062$. $CH_3COOH = 0{\cdot}50$. $CH_3COONa = 0{\cdot}03$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01062	—	0·00975	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00990	0·00072	0·00602	0·00373	0·00344	0·00029	0·01026	0·00788	1·20	0·112	0·00323	+0·00057
5*	0·00950	0·00112	0·00372	0·00603	0·00562	0·00041	0·01006	0·00673	1·21	0·112	0·00532	+0·00099
8	0·00895	0·00167	0·00055	0·00920	0·00860	0·00060	0·00978	0·00515	1·49	0·110	0·00836	+0·00155
10*	0·00882	0·00180	0·00030	0·00945	0·00876	0·00069	0·00972	0·00502	1·41	(0·090)	0·00846	+0·00150
								Mittel.....	1·33	0·110		+0·00115
									$k = 12{\cdot}1$			

Tabelle 35.

$MoO_3 = 2.10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 37{\cdot}7.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}02457$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01095$. $CH_3COOH = 0{\cdot}75$. $CH_3COONa = 0{\cdot}04$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01095	—	0·02457	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00885	0·00210	0·02020	0·00437	0·00259	0·00178	0·00990	0·02238	1·58	0·0524	0·00256	—0·00113
12	0·00670	0·00425	0·01577	0·00880	0·00521	0·00369	0·00882	0·02017	1·69	0·0492	0·00534	—0·00239
20	0·00522	0·00573	0·01230	0·01227	0·00749	0·00478	0·00808	0·01843	1·61	0·0463	0·00761	—0·00291
29	0·00412	0·00683	0·00905	0·01552	0·00994	0·00558	0·00753	0·01681	1·52	0·0455	0·01010	—0·00309
36	0·00357	0·00738	0·00800	0·01657	0·01052	0·00605	0·00726	0·01628	1·42	(0·0404)	0·01092	—0·00342
50	0·00275	0·00820	0·00505	0·01952	0·01294	0·00658	0·00685	0·01481	(1·30)	(0·0379)	0·01340	—0·00335
70	0·00210	0·00885	0·00202	0·02255	0·01564	0·00691	0·00607	0·01329	—	(0·0379)	0·01608	—0·00300
86	0·00185	0·00910	0·00045	0·02414	0·01718	0·00694	0·00645	0·01251	—	(0·0310)	0·01760	—0·00265
								Mittel.....	1·56	0·0483		—0·00274
									$k = 32{\cdot}3$			

Tabelle 36.

$MoO_3 = 1 \cdot 7 . 10^{-6}$. $[H^{\cdot}]m = 48 \cdot 5 . 10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 02382$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01095$. $CH_3COOH = 0 \cdot 75$. $CH_3COONa = 0 \cdot 03$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]m$	$[H_2O_2]m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01095	—	0·02382	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00895	0·00200	0·01965	0·00417	0·00248	0·00169	0·00995	0·02173	1·56	0·0498	0·00249	—0·00107
13	0·00667	0·00428	0·01417	0·00965	0·00612	0·00353	0·00881	0·01899	1·62	0·0534	0·00614	—0·00200
20	0·00537	0·00558	0·01150	0·01232	0·00771	0·00461	0·00816	0·01766	1·60	0·0474	0·00801	—0·00268
27	0·00447	0·00648	0·00920	0·01462	0·00932	0·00530	0·00771	0·01651	1·54	(0·0448)	0·00975	—0·00297
37	0·00362	0·00733	0·00622	0·01760	0·01172	0·00588	0·00728	0·01502	1·45	(0·0436)	0·01220	—0·00295
48	0·00290	0·00805	0·00392	0·01990	0·01355	0·00635	0·00692	0·01387	1·38	(0·0407)	0·01428	—0·00297
93	0·00210	0·00885	0·00040	0·02342	0·01662	0·00680	0·00652	0·01211	—	—	0·01740	—0·00265
								Mittel.....	1·52	0·0502		—0·00247
									$k = 30 \cdot 4$			

Tabelle 37.

$MoO_3 = 1 \cdot 7 . 10^{-6}$. $[H\cdot]_m = 53 \cdot 2 . 10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 01225$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01095$. $CH_3COOH = 0 \cdot 75$. $CH_3COONa = 0 \cdot 03$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01095	—	0·01225	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·01010	0·00085	0·00990	0·00235	0·00172	0·00063	0·01052	0·01107	1·80	0·0544	0·00167	—0·00020
7	0·00935	0·00160	0·00740	0·00485	0·00371	0·00114	0·01015	0·00982	1·64	0·0521	0·00362	—0·00021
12	0·00845	0·00250	0·00452	0·00773	0·00600	0·00173	0·00970	0·00838	1·77	0·0515	0·00603	—0·00023
19	0·00780	0·00315	0·00130	0·01095	0·00892	0·00203	0·00937	0·00677	1·68	0·0501	0·00890	+0·00020
25	0·00760	0·00335	0·00035	0·01190	0·00979	0·00211	0·00927	0·00630	(1·45)	(0·0423)	0·00984	+0·00034
29	0·00757	0·00338	0·00020	0·01205	0·00990	0·00215	0·00926	0·00622	(1·29)	(0·0370)	0·01000	(+0·00032)
								Mittel.....	1·72	0·0520		—0·00002
									$k = 33 \cdot 2$			

Tabelle 38.

$MoO_3 = 1 \cdot 2 . 10^{-6}$. $[H\cdot]_m = 69 . 10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 02382$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01095$. $CH_3COOH = 0 \cdot 75$. $CH_3COONa = 0 \cdot 02$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	kx	ky	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01095	—	0·02382	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00880	0·00215	0·01955	0·00427	0·00242	0·00185	0·00987	0·02168	1·73	0·0491	0·00242	—0·00125
13	0·00652	0·00443	0·01417	0·00965	0·00596	0·00369	0·00873	0·01899	1·71	0·0525	0·00587	—0·00220
20	0·00527	0·00568	0·01125	0·01257	0·00777	0·00480	0·00811	0·01753	1·69	0·0479	0·00789	—0·00286
30	0·00407	0·00688	0·00805	0·01577	0·01018	0·00559	0·00751	0·01593	(1·56)	(0·0452)	0·01024	—0·00305
40	0·00332	0·00763	0·00562	0·01820	0·01207	0·00613	0·00713	0·01472	(1·46)	(0·0423)	0·01108	—0·00312
54	0·00280	0·00815	0·00412	0·01970	0·01322	0·00648	0·00687	0·01397	(1·24)	(0·0356)	0·01360	—0·00318
94	0·00205	0·00890	0·00075	0·02307	0·01619	0·00688	0·00650	0·01228	—	—	0·01668	—0·00283
								Mittel.....	1·71	0·050		—0·00264
									$k = 34 \cdot 2$			

Tabelle 39.

$MoO_3 = 1 \cdot 2 . 10^{-6}$. $[H^{\cdot}]_m = 77 \cdot 5 . 10^{-5}$. $H_2O_2 = 0 \cdot 01225$. $Na_2S_2O_3 = 0 \cdot 01095$. $CH_3COOH = 0 \cdot 75$. $CH_3COONa = 0 \cdot 62$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01095	—	0·01225	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0·01005	0·00090	0·00965	0·00260	0·00194	0·00066	0·01050	0·01095	(1·44)	(0·0462)	0·00185	—0·00018
9	0·00890	0·00205	0·00607	0·00618	0·00472	0·00146	0·00992	0·00916	1·79	0·0529	0·00482	—0·00028
14	0·00820	0·00275	0·00332	0·00893	0·00706	0·00187	0·00957	0·00778	1·79	0·0528	0·00700	—0·00011
18	0·00780	0·00315	0·00150	0·01075	0·00869	0·00206	0·00937	0·00687	1·79	0·0516	0·00870	+0·00011
23	0·00760	0·00335	0·00065	0·01160	0·00942	0·00218	0·00927	0·00645	(1·59)	(0·0438)	0·00950	+0·00017
27	0·00755	0·00340	0·00025	0·01200	0·00973	0·00227	0·00925	0·00625	(1·46)	(0·0390)	0·00990	(+0·00016)
								Mittel.....	1·79	0·0524		—0·00006
									$k = 34 \cdot 2$			

Tabelle 40.

$MoO_3 = 5.10^{-6}$. $[H^{\cdot}]^1 = 116.10^{-5}$. $H_2O_2 = 0{\cdot}03082$. $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01075$. $H_2SO_4 = 0{\cdot}0010$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x+\frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]m$	$[H_2O_2]m$	k_y [2]	$\frac{y}{4}-x$
0	0·01075	—	0·03082	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00755	0·00320	0·01940	0·01142	0·00940	0·00202	0·00915	0·02011	0·343	+0·00033
6*	0·00542	0·00533	0·00685	0·02397	0·02130	0·00267	0·00808	0·01883	0·439	+0·00265
8	0·00445	0·00630	0·00067	0·03015	0·02725	0·00290	0·00760	0·01574	0·448	+0·00391
11*	0·00432	0·00643	0·00015	0·03067	0·02765	0·00302	0·00753	0·01548	(0·334)	+0·00389

[1] Mittel zwischen Versuchsbeginn und der ersten Bestimmung (nach 3'), unter der Annahme vollständiger Dissoziation der Schwefelsäure.

[2] Bezüglich des steigenden Ganges von k_y vgl. p. 851.

Die Resultate der vorstehenden Versuchsreihe (Tab. 24 bis 40) finden sich in nachfolgender Zusammenstellung (Tab. 41) und in Fig. 5 vereinigt.

Tabelle 41.

$[H\cdot]_m$	$[MoO_3]$	k_y	${}_0k_y = \frac{k_y}{[MoO_3]}$	${}_0k_y - 1\cdot5.10^3$	$\frac{{}_0k_y - 1\cdot5.10^3}{[H\cdot]_m}$
0·0	—	—	$1\cdot5.10^3$	—	—
$5\cdot9.10^{-5}$	$5 .10^{-6}$	0·0248	$4\cdot9.10^3$	$3\cdot4.10^3$	$5\cdot8.10^7$
7·0. „	5 . „	0·0357	7·1. „	5·6. „	(8·0). „
9·5. „	7 . „	0·0474	6·8. „	5·3. „	5·6. „
9·8. „	7 . „	0·0502	7·2. „	5·7. „	5·8. „
15·4. „	5 . „	0·0548	10·9. „	9·4. „	6·1. „
17·5. „	4 . „	0·0473	11·8. „	10·3. „	5·9. „
18·4. „	4 . „	0·0491	12·3. „	10·8. „	5·9. „
22·1. „	5 . „	0·0662	13·2. „	11·7· „	5·3. „
23·2. „	3·5. „	0·0568	16·2. „	14·7. „	6·3. „
24·6. „	3·5. „	0·0558	15·9. „	14·4. „	5·9. „
36·8. „	5 . „	0·110	22·0. „	20·5. „	5·6. „
37·7. „	2 . „	0·0483	24·1. „	22·6. „	6·0. „
48·5. „	1·7. „	0·0502	29·5. „	28·0. „	5·8. „
53·2. „	1·7. „	0·0520	30·5. „	29·0. „	5·5. „
69·0. „	1·2. „	0·050	41·6. „	40·1. „	5·8. „
77·5. „	1·2. „	0·0524	43·6. „	42·1. „	5·4. „
116·0. „	5 . „	0·343[1]	68·6. „	67·1. „	5·8. „

Mittel . . . . $5\cdot8.10^7$

[1] Anfangswert (nach 3').

Man erkennt, daß auch bei diesen Versuchen die katalytische Beschleunigung der abgelenkten Reaktion der H·-Ionen-Konzentration ausgeprägt proportional ist, und daß auch alle

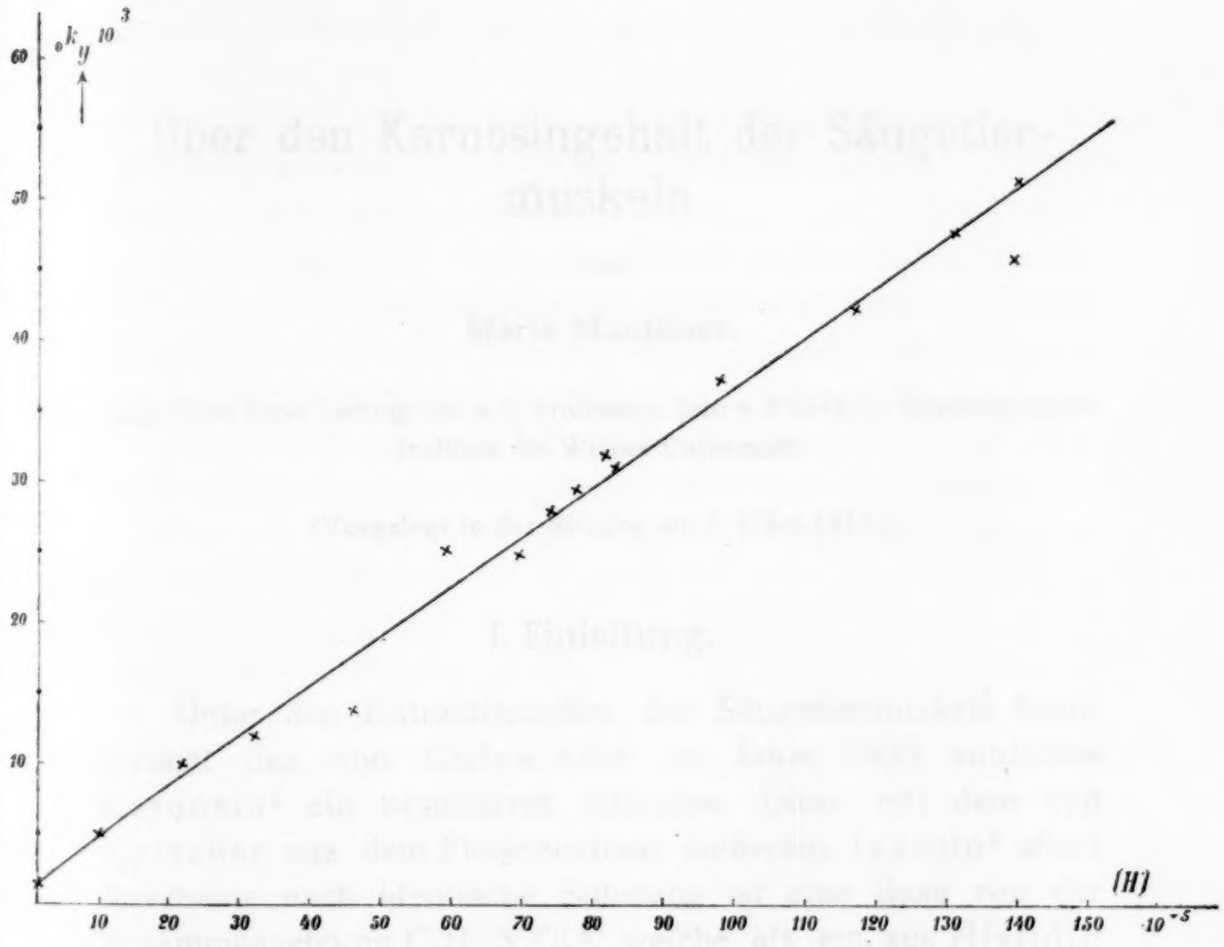
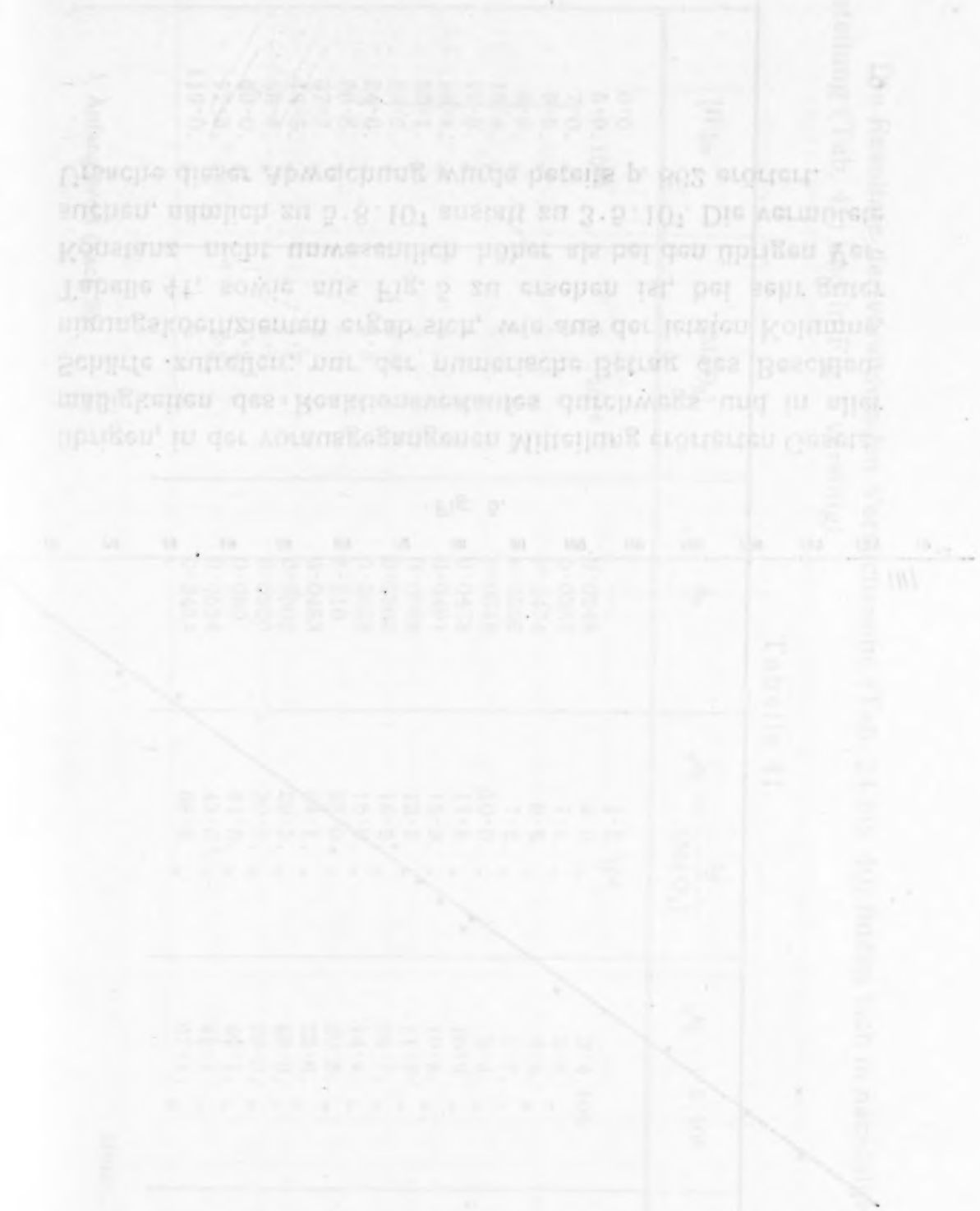


Fig. 5.

übrigen, in der vorausgegangenen Mitteilung erörterten Gesetzmäßigkeiten des Reaktionsverlaufes durchwegs und in aller Schärfe zutreffen; nur der numerische Betrag des Beschleunigungskoeffizienten ergab sich, wie aus der letzten Kolumne, Tabelle 41, sowie aus Fig. 5 zu ersehen ist, bei sehr guter Konstanz nicht unwesentlich höher als bei den übrigen Versuchen, nämlich zu $5 \cdot 8 . 10^7$ anstatt zu $3 \cdot 5 . 10^7$. Die vermutete Ursache dieser Abweichung wurde bereits p. 862 erörtert.



Über den Karnosingehalt der Säugetiermuskeln

von

Marie Mauthner.

Ausgeführt unter Leitung des a. ö. Professors Otto v. Fürth im Physiologischen Institute der Wiener Universität.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1913.)

I. Einleitung.

Unter den Extraktivstoffen des Säugetiermuskels beansprucht das von Gulewitsch im Jahre 1900 entdeckte Karnosin[1] ein besonderes Interesse. Diese mit dem von Kutscher aus dem Fleischextrakt isolierten Ignotin[2] allem Anscheine nach identische Substanz ist eine Base von der Zusammensetzung $C_9H_{14}N_4O_3$[3], welche als ein aus Histidin und Alanin zusammengesetztes Dipeptid[4] gedeutet worden ist. Aus den neuesten Beobachtungen von Gulewitsch ist

---

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie, *30*, 565 (1900). — Ber. der Deutschen chem. Ges., *33*, 1902 (1900).

[2] Zentralblatt für Physiol., *19*, 504—508 (1905). — Zeitschrift für Unters. von Nahr.- und Genußmitt., *10*, 528—537 (1905). — Gulewitsch, »Über die Identität des Ignotin mit dem Karnosin«. Zeitschrift für physiol. Chemie, *50*, 204—208 (1906/07): vergl. ibid. *51*, 258—260 (1907); *51*, 545 (1907); *52*, 527 (1907). — Zeitschrift für Unters. von Nahr.- und Genußmitt., *11*, 582.

[3] Zentralblatt für Physiol., *19*, 504—508 (1905)

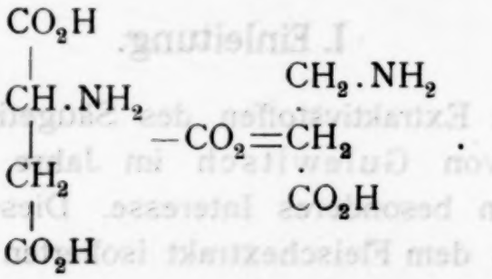
[4] Gulewitsch, »Über die Bildung des Histidins bei der Spaltung des Karnosin«, Zeitschrift für physiol. Chemie, *50*, 535—537 (1906/07).

weiterhin zu entnehmen, daß das Alanin, welches mit dem Histidin nach der Gleichung

$$\underset{\text{Histidin}}{C_6H_9N_3O_2} + \underset{\text{Alanin}}{C_3H_7NO_2} - H_2O = \underset{\text{Karnosin}}{C_9H_{14}N_4O_3}$$

zusammentritt, angeblich nicht das typische α-Alanin $CH_3.CHNH_2.COOH$, vielmehr das β-Alanin $CH_2NH_2.CH_2.COOH$ ist[1].

Angesichts des Umstandes, daß im allgemeinen nur α-Aminosäuren beim Aufbau physiologisch bedeutsamer Substanzen beteiligt sind, erscheint das Auftreten des β-Alanins bei der Karnosinspaltung einigermaßen überraschend. Dasselbe wird aber verständlicher, wenn man sich vergegenwärtigt, daß das β-Alanin[2] durch CO_2-Abspaltung aus der Asparaginsäure hergeleitet werden kann:



Was die Eigenschaften[3] des Karnosins betrifft, ist dasselbe eine basische, durch Phosphorwolframsäure und durch viele andere Basenfällungsmittel fällbare Substanz, deren Isolierung auf dem Umstande beruht, daß dieselbe nicht mit $AgNO_3$ direkt[4], wohl aber auf weiteren Zusatz von $Ba(OH)_2$ zur silberhältigen Lösung ausfällt.

Nach Zerlegung des Silberniederschlages mit H_2S und Neutralisation mit HNO_3 krystallisiert das ziemlich leicht lös-

---

[1] Gulewitsch: »Über die Konstitution des Karnosins«. Zeitschrift für physiol. Chemie, *73*, 434—446, 1911.

[2] Vergl. O. v. Fürth, Probleme der physiol. und pathol. Chem., *1*, 35 (1912).

[3] Demjanowski, Zeitschrift für physiol. Chemie, *80*, 212 (1912).

[4] Gulewitsch, Zeitschrift für physiol. Chemie, *30*, 569 (1900).

liche Karnosinnitrat[1] in strahligen Nadeln aus. Zum Nachweise des Karnosins kann außer einer Kupferverbindung desselben[2] eine Farbenreaktion dienen, welche das Karnosin mit Diazobenzolsulfosäure gibt und welche Reaktion der im Moleküle des Karnosins enthaltenen Histidinkomponente zuzuschreiben ist.

Was die physiologische Bedeutung des Karnosins betrifft, steht dasselbe unter den N-haltigen Muskelextraktivstoffen sicherlich im Vordergrunde. Bei Untersuchungen, die kürzlich von Otto v. Fürth und Karl Schwarz über die N-Verteilung im Muskelextrakte ausgeführt worden sind, stellte es sich heraus, daß in der Skelettmuskulatur des Pferdes etwa ein Drittel des Extraktiv-N auf Kreatin und Kreatinin und ein Drittel auf die Karnosinfraktion entfällt, während alle anderen Bestandteile zusammengenommen nur das letzte Drittel des Muskelextrakt-N ausmachen. Während man früher gewohnt war, den Purinkörpern den ersten Rang unter den N-hältigen Extraktivstoffen des Muskels einzuräumen, hat es sich herausgestellt, daß dieselben der Menge nach hinter der Karnosinfraktion weit zurückstehen.

100 *g* feuchten Skelettmuskels enthalten nach Fürth und Schwarz[3]: 0·105 bis 0·117 *g* Karnosin-N,

100 *g* Herzmuskel: 0·086 bis 0·109 *g* Karnosin-N,

100 *g* Rindfleisch nach Skworzow[4]: 0·069 bis 0·12 *g* Karnosin-N,

100 *g* quergestreifte Skelettmuskulatur nach einem ähnlichen Vorgange von Buglia und Constantino[5]: 0·105 *g* Karnosin-N,

100 *g* Herzmuskel: 0·0445 *g* Karnosin-N.

---

[1] Gulewitsch und Amiradzibi, »Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln«. Zeitschrift für physiol. Chemie, *30*, 565 (1900). — (1911) Biochemische Zeitschrift, *37*, 477—481, Yoshimura.

[2] Gulewitsch und Amiradzibi, l. c. und Ber. der Deutsch. chem. Ges., *33*, 1902 (1900).

[3] O. v. Fürth und C. Schwarz, Biochemische Zeitschrift, *30*, 414 (1911).

[4] W. Skworzow, Zeitschrift für physiol. Chemie, *68*, 26 (1910).

[5] Buglia und Constantino, »Beiträge zur Muskelchemie«, II. Mitteilung. Zeitschrift für physiol. Chemie (1912), *81*, 125.

Angesichts der großen physiologischen Bedeutung, welche zweifellos dem Karnosin zukommt, ergab sich nunmehr die Aufgabe, festzustellen, ob die Karnosinfraktion wirklich ganz oder ihrer Hauptmenge nach aus Karnosin besteht oder ob in derselben neben dem Karnosin noch andere N-hältige Substanzen enthalten sind.

Meine im nachstehenden mitgeteilten Untersuchungen, welche eine Beantwortung dieser Frage und die Ausarbeitung einer exakten Methode der Karnosinbestimmung zum Gegenstande hatten, umfassen:

1. Versuche zur Isolierung der schwerlöslichen Kupferverbindung des Karnosins.

2. Versuche zur Bestimmung des nach Spaltung des Karnosins auftretenden Histidins.

3. Versuche über die Gewinnung, analytische Zusammensetzung und quantitative Bestimmung einer aus der Karnosinfraktion darstellbaren Pikrolonsäureverbindung des Karnosins.

II. Versuche zur Abscheidung einer Kupferverbindung des Karnosins[1].

Da die schön krystallisierende, von Gulewitsch beschriebene Kupferverbindung des Karnosins zunächst günstige Bedingungen für eine quantitative Abscheidung dieses letzteren darzubieten schien, ging ich zunächst daran, festzustellen, ob und in welcher Weise eine solche erzielt werden kann.

»Zur Identifizierung des Karnosins«, sagt Gulewitsch[2], »kann die Cu-Verbindung desselben die besten Dienste leisten, da sie sich in sehr charakteristischen Krystallen ausscheidet. Diese tiefblau gefärbten, kaum 1 *mm* Größe erreichenden Krystalle erscheinen unter dem Mikroskope am häufigsten als sechseckige, ganz regelmäßig ausgebildete oder verlängerte Tafeln, die mit blau gefärbten Zystinkrystallen am besten verglichen werden können.«

---

[1] Gulewitsch und Amiradzibi, l. c.

[2] Zeitschrift für physiol. Chemie, *30*, 572 (1900).

1. Es wurde zunächst aus $^1/_4$ *kg* frischen Pferdefleisches eine »Phosphorwolframsäurefraktion« hergestellt, indem der Kochextrakt mit Phosphorwolframsäure gefällt und der Niederschlag in üblicher Weise mit Baryt zerlegt wurde. Nach Beseitigung des Barytüberschusses mit CO_2 wurde die Flüssigkeit mit $Cu(OH)_2$ am Wasserbade digeriert, durch ein Heißwassertrichter filtriert und die blaugrüne Lösung eingedunstet. Es erfolgte eine reichliche Abscheidung der charakteristischen sechsseitigen, in ihrer Krystallform dem Zystin ähnlichen Täfelchen der Karnosinkupferverbindung, welche leicht von der grünlichen Mutterlauge abgetrennt werden konnten.

2. Bei einem weiteren Versuche wurde ein Extrakt aus 1 *kg* Pferdefleisch durch dreimaliges Auskochen hergestellt und mit Bleiacetat gefällt. Die kolloidale Fällung erwies sich erst nach Zusatz eines Barytüberschusses als filtrierbar. Nach Beseitigung des letzteren wurde eingeengt und direkt durch Erwärmen mit $Cu(OH)_2$ die Darstellung einer Karnosin-Cu-Verbindung versucht; doch zeigte die grünblaue Lösung keinerlei Krystallisationstendenz. Es wurde mit H_2O verdünnt, mit HCl angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt und der Niederschlag mit $Ba(OH)_2$ zerlegt; nach CO_2-Behandlung und kurzem Aufkochen mit $Cu(OH)_2$ wurde heiß filtriert und bei 50° eingedunstet. Nunmehr krystallisierten reichlich schöne, blaue Täfelchen in einer Ausbeute von zirka 1 *g* aus.

3. 1 *kg* Pferdefleisch wurde dreimal mit H_2O ausgekocht, der Extrakt mit Bleiacetat gefällt, das Pb durch H_2S und dieser durch einen Luftstrom vertrieben; die Flüssigkeit mit Phosphorwolframsäure gefällt, der auf dem Nutschfilter gesammelte Niederschlag mit phosphorwolframsäurehältigem H_2O gewaschen, mit $Ba(OH)_2$ zerlegt, der Barytüberschuß mit CO_2 beseitigt, die Flüssigkeit mit $Cu(OH)_2$ (Kahlbaum) aufgekocht, eingeengt, der sich abscheidende Niederschlag aus NH_3 umkrystallisiert, wobei 0·58 *g* der schön krystallisierten Verbindung gewonnen wurden.

4. Um die Identität der blauen Krystalle mit dem Karnosinkupfer sicherzustellen, wurde 1 *kg* Pferdefleisch dreimal mit H_2O ausgekocht, das Filtrat mit Phosphorwolframsäure gefällt; der Niederschlag mit Baryt zerlegt, der Barytüberschuß mit CO_2 beseitigt, die Flüssigkeit auf 100 cm^3 eingeengt, mit $Cu(OH)_2$ aufgekocht, heiß filtriert, mit heißem H_2O nachgewaschen und die blaue Flüssigkeit im Faust'schen Abdampfapparat unter Überleitung eines kräftigen Luftstromes bei 50° eingeengt. Die auskrystallisierende Cu-Verbindung konnte aus NH_3 umkrystallisiert werden. Es resultierten so schöne, blaue, sechsseitige Krystalle, die nach Trocknung im Vacuum folgende Zusammensetzung aufwiesen:

a) 0·458 *g* Substanz: 0·1224 *g* CuO, 21·35% Cu.

b) N-Bestimmung nach Kjeldahl: 0·1335 *g* Substanz, 17·4 cm^3 $^1/_{10}$normale H_2SO_4, 0·0244 *g* N, 18·3% N.

Karnosinkupfer[1] $C_9H_{14}N_4O_3.CuO$:

	Berechnet	Gefunden
Cu	20·79%	21·35%
N	18·30 »	18·30 «

An der Identität des so gewonnenen, schön krystallisierten Kupfersalzes mit dem Karnosinkupfer kann sonach nicht gezweifelt werden. Die Ausbeute an demselben blieb jedoch stets weit hinter unserer Erwartung zurück und ist die Hoffnung, ein quantitatives Karnosinbestimmungsverfahren auf die Abscheidung der schwerlöslichen Kupferverbindung gründen zu können, durch eine Reihe weiterer Versuche, welche zu negativen Ergebnissen führten, bald zunichte geworden.

5. So gelang es nicht, aus einem nach dem Vorgange von Gulewitsch gewonnenen Präparate von Karnosinnitrat, welches nach Krystallform und qualitativen Reaktionen die Eigenschaften eines solchen darbot, jedoch allerdings einen zu niedrigen N-Gehalt zeigte, ein typisches Kupfersalz darzustellen. Auch resultierte in diesem Falle auffallenderweise nach der Kupferbehandlung keine schöne blaue, sondern eine grüne Lösung, ohne jede Krystallisationstendenz. Ähnlich verhielten sich drei Karnosin-, beziehungsweise Phosphorwolframsäurefraktionen, welche aus einem Pferdeherzen sowie aus je 2, beziehungsweise 3 *kg* Pferdefleisch dargestellt worden waren. Auch alle Versuche, das Kupfersalz nach entsprechender Fraktionierung aus Liebig'schem Fleischextrakt zu gewinnen, schlugen fehl, trotzdem in allen diesen Fällen die »Karnosinfraktion« sehr große Substanzmengen enthielt. Auch war der Umstand, daß das Lösungsvermögen für CuO dem N-Gehalt der »Karnosinfraktion« so ganz und gar nicht proportional war, viel zu augenfällig, um übersehen werden zu können. Wir konnten

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie, *30*, 571; *73*, 434 (1911).

dieses Verhalten nur so deuten, daß das Karnosin in den aus Fleisch gewonnenen Extrakten und Fraktionen anscheinend in verschiedenen Formen auftreten kann, wobei es naheliegend wäre, etwa an eine Anhydridbildung oder dergleichen zu denken. Eine Aufklärung dieses Verhaltens muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, doch ist es einleuchtend, daß unter diesen Umständen die Darstellung der Cu-Verbindung einstweilen unmöglich eine geeignete Grundlage zur Ausarbeitung eines exakten Bestimmungsverfahrens bieten konnte.

III. Versuche zur quantitativen Bestimmung des aus der Karnosinfraktion abspaltbaren Histidins.

Da das Histidin zweifellos eine der Komponenten, welche das Karnosin zusammensetzen, bildet, lag es nahe, zu versuchen, das durch Karnosinspaltung gewonnene Histidin der quantitativen Bestimmung zuzuführen.

1. Vorversuche.

Es gelingt auch ohne weiteres nach Säurehydrolyse einer Karnosinfraktion, das dabei auftretende Histidin in Form des schwer löslichen, schön krystallisierenden Histidinmonopikrolonates zur Abscheidung zu bringen. So wurde aus einigen Grammen eines nach Gulewitsch dargestellten, jedoch nicht ganz reinen Präparates von krystallisiertem Karnosinnitrat (siehe oben) das Karnosin durch Silberbarytfällung neuerlich abgeschieden, der Niederschlag abgetrennt und ausgewaschen, durch dreistündiges Kochen mit $^1/_2$ *l* konzentrierter HCl hydrolysiert, filtriert, das Filtrat durch Eindampfen von HCl befreit, der Rückstand in H_2O gelöst, mit Phosphorwolframsäure gefällt und aus dem Filtrate nach dem von Kossel und seinen Mitarbeitern angegebenen Verfahren[1] (siehe Abderhalden, Handlexikon, Bd. IV, p. 716 [1911]) das Histidinmonopikrolonat[2]) zur Abscheidung gebracht.

Nach einem ähnlichen Verfahren gelang es, aus einer Karnosinfraktion aus Pferdeherz, die 100 *g* Muskel entsprach, das krystallisierte Histidinpikrolonat nach der HCl-Hydrolyse zu isolieren und durch die schöne Diazoreaktion, welche, ebenso wie mit dem Histidin, auch der Pikrolonsäureverbindung derselben eigentümlich ist, zu identifizieren.

---

[1] Abderhalden, Handlexikon, *IV*, 729 (1911).

[2] Steudel, »Das Verhalten der Hexonbasen zur Pikrolonsäure«. Zeitschrift für physiol. Chemie, *44*, 157 (1905).

Bei einem weiteren Versuche wurde aus 3 *kg* Pferdefleisch die Karnosinfraktion, jedoch ohne Einhaltung quantitativer Kautelen, hergestellt und einer fünfstündigen Hydrolyse mit 25% H_2SO_4 unterworfen. Die Lösung wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, der abgetrennte Niederschlag in H_2O suspendiert und durch Zusatz von Aceton gelöst.

Die Löslichkeit des Histidinphosphorwolframates in Aceton ist von E. Wechsler im Laboratorium Kossel's festgestellt worden[1]. Die Acetonlösung wurde mit Barytwasser, dem Vorgange des Kossel'schen Laboratoriums entsprechend, gefällt, das Filtrat durch CO_2 von Ba befreit und abgedampft; der Rückstand mit wenig H_2O aufgenommen und daraus Histidinpikrolonat in einer Ausbeute von 4·5 *g* gewonnen.

2. Bestimmung des aus Liebig'schem Fleischextrakt abspaltbaren Histidins.

100 *g* Liebig's Fleischextrakt wurden in H_2O gelöst und mit 20% Bleiacetatlösung ausgefällt. Die Flüssigkeit wurde mit H_2S entbleit, auf $^1/_4$ *l* eingeengt, dann mit soviel H_2SO_4 versetzt, daß die Konzentration 25% betrug und nun sechs Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht. Sodann wurde die H_2SO_4 durch Zusatz von gepulvertem Ätzbaryt und von Barytwasser bis zur schwach sauren Reaktion beseitigt, durch Abdampfen mit MgO von NH_3 befreit, mit $Ba(OH)_2$ alkalisch gemacht, mit CO_2 gesättigt, auf 300 *cm³* eingeengt und mit HNO_3 schwach angesäuert; nunmehr wurde die Ausfällung des Histidins mit $AgNO_3$ und $Ba(OH)_2$ nach Kossel's Vorschriften vorgenommen, der Silberhistidinniederschlag mit H_2S zerlegt, mit siedendem H_2O vollständig erschöpft, die Flüssigkeit mit einem Überschusse von Baryt versetzt und dieser mit CO_2 beseitigt, das Filtrat auf 500 *cm³* aufgefüllt. Die N-Bestimmung in einem aliquoten Teile der Flüssigkeit ergab für die Gesamtheit derselben einen Gehalt von 1·075 *g* Histidin-N, was 1·433 *g* Karnosin-N entspricht. Bringt man für 100 *g* Fleischextrakt einen Gesamt-N-Gehalt von 8·58% in Rechnung[2], so ergibt sich, daß von demselben 16·7% auf Karnosin entfallen. Nach den Bestimmungen von Otto v. Fürth und Karl Schwarz entfällt dagegen vom Extrakt-N frisch bereiteten Fleischextraktes 30 bis 36% auf den Karnosin-N, also wesentlich mehr; doch wird man zu berücksichtigen haben, daß beim Aufarbeiten von kleinen Fleischmengen, wie dies bei den quantitativen Bestimmungen von Fürth und Schwarz der Fall war, Verluste weit eher vermieden werden können als bei der Verarbeitung einer so großen Quantität, wie es immerhin 100 *g* Fleischextrakt darstellt. Meine Ausbeute kann daher in diesem Falle nur als Minimalwert gedeutet werden.

---

[1] E. Wechsler, Phys. Inst., Heidelberg: »Zur Technik der PWS-Fällung«. Zeitschrift für physiol. Chemie, *73*, 138 (1911).

[2] König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, II. Auflage (1903), *23*.

3. Histidinbestimmung in Karnosinfraktionen aus frischem Pferdefleisch.

Auf Grund der in den im Vorstehenden mitgeteilten Versuchen gesammelten Erfahrungen gingen wir nun daran, in möglichst exakter Weise festzustellen, ein wie großer Bruchteil der nach dem Verfahren von Otto v. Fürth und Karl Schwarz aus frischem Pferdefleische gewonnenen Karnosinfraktion tatsächlich auf Karnosin als solches und wieviel auf beigemengte Substanzen entfällt.

Darstellung der Karnosinfraktion.

Es wurde zu diesem Zwecke aus je 3 *kg* frischen Pferdefleisches die Karnosinfraktion in der Weise dargestellt, daß der Kochextrakt unter Anwendung der von Gulewitsch und Krimberg, beziehungsweise Kutscher empfohlenen Prinzipien von den durch Bleiacetat und $AgNO_3$ bei saurer Reaktion fällbaren Substanzen befreit wurde. Zum Filtrate wurden weitere Mengen $AgNO_3$ hinzugefügt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit $Ba(OH)_2$ gemischt durch Auftreten einer dunklen Fällung das Vorhandensein eines Silberüberschusses verriet. Schließlich wurde durch Zusatz eines Überschusses von $Ba(OH)_2$ das Karnosin ausgefällt, der Karnosinsilberniederschlag mit H_2S zerlegt, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und mit einem aliquoten Teil derselben der N-Gehalt nach Kjeldahl ermittelt. In einem Falle, wo alle die zahlreichen Prozeduren mit möglichster Vermeidung von Verlusten durchgeführt und insbesondere auch die Silberbarytfällung in möglichst erschöpfender Weise mit H_2S zersetzt worden war (der Ag_2S-Niederschlag wurde viermal mit H_2O verrieben und immer wieder mit H_2S behandelt), gelang es, eine Karnosinfraktion zu gewinnen, deren N-Gehalt je 1 *kg* frischen Muskelfleisches entsprechend 0·949 *g* N betrug, welcher Wert den Ausbeuten von Fürth und Schwarz (1·05 bis 1·17 *g* N für 1 *kg* Muskel) nahekommt.

a) HCl-Spaltung der Karnosinfraktion: $^1/_2$ *l* einer Karnosinfraktion, 0·1668 *g* N enthaltend, wurde mit $^1/_2$ *l* rauchender HCl drei Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht,

sodann in einer Schale am Wasserbade zur Trockene gedampft. Der Rückstand wurde in heißem Barytwasser gelöst, der Barytüberschuß mit CO_2 beseitigt, das Filtrat stark eingeengt und mit der (der theoretisch möglichen Maximalausbeute an Histidin entsprechenden) Pikrolonsäuremenge versetzt. Beim Einengen am Wasserbade fiel ein gelber Niederschlag aus, der aus $^1/_2\,l$ siedendem H_2O umkrystallisiert wurde. Beim Erkalten schied sich das Pikrolonat krystallinisch ab; dasselbe wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, das Filtrat auf ein geringes Volumen eingeengt, die beim Erkalten erfolgende Krystallisation mit der ersten vereinigt und gewogen. Die gefundene Ausbeute an Monopikrolonat betrug

$1 \cdot 119\,g$, also

$89 \cdot 74\,\%$ der theoretisch berechneten

Ausbeute ($1 \cdot 247\,g$).

b) Ein weiterer Versuch, analog dem früheren, jedoch mit einer erheblich N-reicheren Karnosinfraktion (0·949 N), entsprechend 1 *kg* Fleisch, ergab eine Ausbeute von $4 \cdot 954\,g$ Histidinmonopikrolonat, was $0 \cdot 662\,g$ Karnosin-N entspricht (berechnet nach der Relation: x : 4·954 = Karnosin-N (56) : Monopikrolonat [419]). Dies kommt $69 \cdot 77\,\%$ der theoretischen Ausbeute gleich.

c) H_2SO_4-Spaltung der Karnosinfraktion. In einem Parallelversuche wurde $^1/_2\,l$ einer Karnosinfraktion ($0 \cdot 1668\,g$ N enthaltend) mit der Abweichung verarbeitet, daß die Spaltung, statt mit HCl, mit H_2SO_4 vorgenommen wurde.

Zu diesem Zwecke wurde die Flüssigkeit mit $150\,g$ konzentrierter H_2SO_4 versetzt und das Volumen auf 600 cm^3 ergänzt. Nun wurde fünf Stunden lang unter Rückflußkühlung am Sandbade gekocht, die H_2SO_4 mit gepulvertem Ätzbaryt und schließlich der Rest mit Barytwasser, der Barytüberschuß mit CO_2 beseitigt. Der voluminöse Niederschlag wurde sorgfältig mit heißem Wasser ausgelaugt und aus der stark eingeengten Flüssigkeit das Pikrolonat wie oben abgeschieden. Das Gewicht der gelben Krystallmasse, die sich bei mikroskopischer Untersuchung als durchaus homogen erwies, betrug in diesem Falle $1 \cdot 033\,g$ Monopikrolonat, was $82 \cdot 85\,\%$ der theoretischen Ausbeute ($1 \cdot 248\,g$) entspricht.

Der Vergleich mit einem aus käuflichem Histidinhydrochlorid (Schuchardt) dargestellten Histidinpikrolonate ergab eine vollkommene Übereinstimmung mit dem aus frischem Pferdefleisch wie aus Liebig's Extrakt gewonnenen Präparat. (Überdies haben wir noch einen Kontrollversuch durchgeführt, bei dem die verwendete Pikrolonsäuremenge in Alkohol gelöst, zu siedendem Wasser zugesetzt und die Lösung eingeengt wurde; bei welchem Versuche wir uns überzeugen konnten, daß unter den Konzentrationsverhältnissen und den Bedingungen, welche bei unseren Versuchen praktisch in Betracht kommen, eine Beimengung von krystallisierter Pikrolonsäure zum Histidinpikrolonat nicht zu befürchten ist.)

Aus den mitgeteilten Versuchen ist zu ersehen, daß die Karnosinfraktionen tatsächlich allem Anscheine nach in ihrer Hauptmenge aus Karnosin oder einer demselben nahestehenden Substanz bestanden, insoferne es nach Hydrolyse derselben gelungen ist, vier Fünftel und mehr der theoretischen Histidinausbeute nach dem besten bisher zur Verfügung stehenden Histidinbestimmungsverfahren, nämlich dem Pikrolonsäureverfahren Kossel's, daraus zu gewinnen.

IV. Gewinnung eines Karnosinpikrolonates.

Darstellung einer pikrolonsauren Verbindung des Karnosins.

Der Umstand, daß die Pikrolonsäure[1] befähigt ist, sich mit vielen Substanzen basischer Natur zu schwerlöslichen Verbindungen zu vereinigen, legte es nahe, zu versuchen, ob es nicht etwa gelingt, das Karnosin direkt aus der »Karnosinfraktion« mit Hilfe dieses Reagens in schwerlöslicher Form abzuscheiden und einer quantitativen Bestimmung zugänglich zu machen.

a) Eine Karnosinfraktion, 1·479 *g* N enthaltend (dies entspricht 5·9 *g* Karnosin), war in der oben besprochenen Weise dargestellt worden; nun wurde soviel Pikrolonsäure, als die Bildung eines Monopikrolonates erforderte, id est zirka 7 *g*, in alkoholischer Lösung zugesetzt. Beim Einengen der Flüssigkeit schied sich eine gelbe Krystallmasse ab. Der Zersetzungspunkt der Krystalle betrug 202 bis 207°, nach Umkrystallisieren 209°. Die Anwesenheit des Karnosins, beziehungsweise des Histidinkomplexes in der Verbindung verrät sich durch die schöne Diazoreaktion mit Diazobenzosulfosäure, welche dieselbe unter den von Pauli beschriebenen Modalitäten in ähnlicher Weise wie

[1] Stendel, »Das Verhalten der Hexonbasen zur Pikrolonsäure«. Zeitschrift für physiol. Chemie, *37*, 219 (1902/3).

das Histidin gibt[1]. Nach Abtrennung der Krystallmasse schieden sich aus der Mutterlauge auf weiteren Pikrolonsäurezusatz noch Krystalle ab. Die vereinigten Krystallisationen, aus H_2O umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet, ergaben eine Ausbeute von 9·73 *g*.

Die theoretische Ausbeute an Karnosinmonopikrolonat hätte unter der Voraussetzung, daß aller in der Karnosinfraktion enthaltene N wirklich Karnosin gewesen wäre, 12·8 *g* betragen müssen.

b) Ein analoger Versuch wurde mit einer Karnosinfraktion mit einem N-Gehalt von 0·5685, entsprechend 2·27 *g* Karnosin, angestellt.

Die Bildung eines Monopikrolonates würde die Addition von 2·7 *g* Pikrolonsäure erfordern. Dieses Quantum wurde in Alkohol gelöst und zu der 300 cm^3 betragenden Flüssigkeit gegeben; die sich beim Einengen abscheidende Krystallmasse wurde abgetrennt, die Mutterlauge mit einem weiteren Gramm Pikrolonsäure versetzt und eingeengt. Die Ausbeute betrug in diesem Falle 4 *g*.

c) Da wir auf Grund der weiter unten mitgeteilten Analysen zu der Annahme berechtigt waren, daß sich das Karnosin aus seiner Lösung jedoch nicht in Form eines Monopikrolonates, sondern als Natriumsalz eines Karnosindipikrolonates abscheidet, haben wir in weiteren Versuchen, um eine quantitative Karnosinfällung zu erzielen, den Pikrolonsäurezusatz je einem Karnosinmoleküle entsprechend mit zwei Molekülen Pikrolonsäure bemessen.

Eine Karnosinfraktion, 0·0947 *g* N enthaltend (entspricht 0·38 *g* Karnosin), wurde portionenweise mit 0·95 *g* Pikrolonsäure versetzt. (Ein Dipikrolonat würde einen Zusatz von 0·89 *g* Pikrolonsäure erfordern.) Das Gewicht der Krystallabscheidung betrug in diesem Falle 1·069 der Pikrolonsäureverbindung, was als Mononatriumkarnosindipikrolonat gerechnet eine Ausbeute von 81·3 % bedeutet (0·0771 *g* Karnosin-N).

Um uns jedoch die Gewißheit zu verschaffen, daß tatsächlich die Hauptmenge des Karnosins in diesem Falle durch die Pikrolonsäure zur Abscheidung gelangt war, wurde die letzte Mutterlauge mit HCl angesäuert und solange mit Äther ausgeschüttelt, als der Äther noch gefärbte Substanz aufnahm. Da die Pikrolonsäure im Äther leicht löslich, die basischen Substanzen der Karnosinfraktion jedoch durchwegs in salz-

[1] H. Pauli, Zeitschrift für physiol. Chemie, *42*, 516 (1904).

saurem Äther unlöslich sind, konnte eine Trennung derselben von der Pikrolonsäure erzielt werden.

Eine N-Bestimmung ergab, daß nach Beseitigung der Pikrolonsäure noch 0·0198 *g* N im Filtrate enthalten war, was 20·8% des N der Karnosinfraktion entspricht. Die Summe der beiden N-Fraktionen, in welche die Karnosinfraktion durch das Pikrolonsäureverfahren aufgeteilt worden war, beträgt sonach:

durch Pikrolonsäure fällbarer Karnosin-N . 0·0771 *g* = 81·3%
» » nicht fällbarer N-Rest . 0·0198 *g* = 20·8%
0·0969 *g* = 102·1%
Ursprüngliches Ausgangsmaterial N . . . . . 0·0947 *g*

Die Übereinstimmung ist also eine sehr befriedigende und es ergibt sich im Einklang mit der quantitativen Bestimmung des aus den Karnosinfraktionen durch Hydrolyse abspaltbaren Histidins, daß etwa vier Fünftel des in der Karnosinfraktion enthaltenen N auf Karnosin als solches oder eine demselben nahestehende Substanz bezogen werden dürfen.

d) Eine Karnosinfraktion, enthaltend 0·36 *g* N, wurde mit 4·59 *g* Pikrolonsäure in alkoholischer Lösung versetzt und die Krystallmasse durch einmaliges Umkrystallisieren von auf dem Filter zurückbleibendem, schwerlöslichem Baryumpikrolonat befreit.

Die Ausbeute betrug nach dem Umkrystallisieren 4·505 *g*. Es entspricht dies einem Gehalte an Karnosin-N = 0·325 *g* = 90·36%.

In der Mutterlauge fand sich nach Beseitigung der Pikrolonsäure durch Ausschütteln mit Äther nach Säurezusatz noch 0·0355 *g* N, was 9·8% des Gesamt-N der Karnosinfraktion entspricht.

Die Ausbeute an Karnosin-N . . . 0·325 *g* = 90·36%
» » » Rest-N . . . . . 0·036 *g* = 9·80%
0·361 *g* = 100·16%
Ursprüngliches Ausgangsmaterial 0·360 *g* = 100%

Die Ausbeute ist also auch in diesem Falle eine quantitative. Ich bemerke noch, daß die Diazoreaktion uns darüber

vergewissert hat, daß nach Abtrennung des durch Pikrolonsäure fällbaren Karnosins in den Mutterlaugen keine oder höchstens minimale Spuren einer mit dem Diazoreagens sich färbenden Substanz vorhanden waren.

V. Analyse der Karnosinpikrolonsäureverbindung.

Das bei den oben angeführten Versuchen und auch aus anderen Karnosinfraktionen erhaltene Material wurde dazu benützt, um die analytische Zusammensetzung der Karnosinpikrolonsäureverbindung festzustellen.

Ich bringe in Erinnerung, daß die Darstellung der »Karnosinfraktionen« in der Art erfolgte, daß der Kochextrakt aus frischen Pferdemuskeln, nach Beseitigung der mit neutralem Bleiacetat sowie mit $AgNO_3$ bei saurer Reaktion fällbaren Substanzen, mit $AgNO_3$ unter Barytzusatz ausgefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt wurde. Da die Karnosinfraktionen sich vielfach barythältig erwiesen, die Karnosinpikrolonsäureverbindung jedoch als Natriumsalz zur Abscheidung gelangen sollte, empfiehlt es sich unter allen Umständen, das Baryt durch einen kleinen Überschuß von H_2SO_4 aus der Karnosinfraktion zu entfernen und sodann die Flüssigkeit mit Natronlauge zu neutralisieren. Nachdem in einem aliquoten Teile der Flüssigkeit der N-Gehalt ermittelt worden ist, wird die derart berechnete Pikrolonsäuremenge, daß zu je einem Molekül Karnosin zwei Moleküle Pikrolonsäure hinzugefügt werden, in Alkohol gelöst, zur heißen Lösung hinzugefügt, worauf je nach Konzentrationsverhältnissen sich eine Trübung bildet oder ein Niederschlag ausfällt. Durch Einengen am Wasserbad wird eine vollständige Abscheidung der schwer löslichen Verbindung erzielt. Die Krystallmasse wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, wobei harzige Massen ungelöst bleiben, gereinigt und das Umkrystallisieren in gleicher Weise noch zweimal wiederholt. Man erhält so die Verbindung in Form intensiv gelb gefärbter, aus spießigen, sehr kleinen, mikroskopischen Krystallen zusammengesetzte Krystalldrusen, welche bei mikroskopischer Untersuchung durchaus einheitlichen Charakter zeigen. Es gelangten zwei gesondert dargestellte Präparate zur Analyse.

Verbrennungen.

Da das Präparat zum Verpuffen neigt, mußten die Verbrennungen sehr langsam und vorsichtig geleitet werden.

Bei der CO_2-Bestimmung mußte der vom Natrium in der Gestalt von Na_2CO_3 gebundene C berücksichtigt werden[1].

Präparat I, enthält 3·48% Na.

a).....0·1878 *g* S 0·295 *g* CO_2 0·0625 *g* H_2O
43·76% C 3·7% H

b).....0·1810 *g* S 0·2871 *g* CO_2 0·0769 *g* H_2O
44·17% C 4·72% H

c).....0·2056 *g* S 0·3218 *g* CO_2
43·52% C

d) N-Bestimmung nach Dumas:

0·2885 *g* S 56·3 cm^3 N
751·0 *mm* über Kalilauge gem.
741·0 *mm* entsprechend .....22·09% N
(18·5°)

e) Na-Bestimmung als Na_2CO_3:

0·1666 *g* S 0·0136 *g* Na_2CO_3
3·54% Na

f) als Na_2SO_4:

0·1100 *g* S gab nach Veraschung und Abrauchen der Asche mit H_2SO_4 in der Muffel 0·0131 *g* Na_2SO_4
3·86% Na

g) als Na_2SO_4.

Die Substanz wurde erst mit $(NH_4)_2S$, dann mit einigen Tropfen HNO_3, schließlich mit H_2SO_4 in der Muffel abgeraucht.

0·2292 *g* S 0·0216 *g* Na_2SO_4
3·05% Na

Präparat II, theoretisch berechneter Na-Gehalt 2·96%.

a).....0·2986 *g* S 0·4783 *g* CO_2 0·0988 *g* H_2O
44·46% C 3·68% H

b).....0·1372 *g* S 0·04948 *g* H_2O
4·00% H.

---

[1] Hans Meyer, Analyse und Konst. org. Verb., II. Auflage, 283.

Übersicht:

	Präparat I			Präparat II		Mittel	Berechnet für Mononatriumkarnosindipikrolonat $C_{29}H_{29}N_{12}O_{13}Na$ Theorie
C	43·76	44·17	43·52	44·46		43·95	44·84
H	3·70	4·72		3·68	4·00	4·02	3·73
N	22·09					22·09	21·65
Na	3·54	3·86	3·05			3·48	2·96
C	26·69					26·46	26·82
						100·00	100·00

Spaltung des Karnosinpikrolonates.

Da die Analysenzahlen eines Karnosinmono- und Dipikrolonates ziemlich nahe aneinander liegen, mußten wir, um die volle Überzeugung zu gewinnen, daß sich wirklich je zwei Moleküle Pikrolonsäure an je einem Molekül Karnosin angelagert hatten, den Nachweis erbringen, daß tatsächlich die entsprechende Menge Pikrolonsäure in unserer Verbindung enthalten war. Der Beweis konnte in der Weise erbracht werden, daß wir das Karnosinpikrolonat durch konzentrierten HCl zur Aufspaltung brachten und die frei gewordene Pikrolonsäure nach Ausschüttelung mit Äther zur Wägung brachten.

a) 1·1967 *g* viermal aus heißem H_2O umkrystallisierten Karnosinpikrolonates wurden in 700 cm^3 siedendem H_2O gelöst, die Lösung mit HCl angesäuert und nach dem Erkalten so oftmals mit Äther ausgeschüttelt, als derselbe noch in nachweisbarer Menge Substanz aufnahm. Der nach Eindunsten des Äthers zurückbleibende, aus kleinen, hellgelben Krystallen bestehende Rückstand, der keine Spur von Diazoreaktion gab, betrug seinem Gewichte nach 0·8394 *g*, was 70·1% des Ausgangsmaterials entspricht. Das Mononatriumsalz des Karnosindipikrolonates erforderte eine theoretische Ausbeute von 68% Pikrolonsäure. Die von der Pikrolonsäure befreite wässerige

Lösung, welche eine sehr intensive Diazoreaktion gab, enthielt im ganzen 0·0637 *g* N, was auf Karnosinnatrium umgerechnet 0·2821 *g* dieses letzteren entspricht.

Die Summe der beiden so getrennten Komponenten beträgt:

Karnosinnatrium 0·2821 *g*
Pikrolonsäure . . . 0·8394 *g*
Summe . . . . . 1·1215 *g*
gegenüber . . . . . 1·1967 *g* des Ausgangsmaterials.

b) Ein anderes Präparat von Karnosinpikrolonat wurde viermal umkrystallisiert, wobei wir neuerdings feststellten, daß der Aschegehalt desselben durch die Prozedur des Umkrystallisierens nicht herabgemindert werden kann. 0·3672 *g* der Substanz wurden in 20% HCl gelöst und die Lösung im rotierenden Lind'schen Extraktionsapparate, der einen Wirbel feinster Äthertropfen durch die Flüssigkeit treibt, einige Stunden lang in Äther extrahiert. Das Gewicht des Ätherextraktes betrug in diesem Falle 0·2486 *g* = 67·7%, was mit dem theoretisch berechneten Pikrolonsäuregehalt eines Mononatriumsalzes des Karnosindipikrolonates (68%) übereinstimmt.

Im Wasserextrakte fanden sich in diesem Falle 0·019 *g* N, was 0·0841 *g* Karnosin-Na entspricht.

Die Summe der Komponenten, in welche das Karnosindipikrolonat aufgelöst worden war, betrug in diesem Falle

Karnosinnatrium . . . . . 0·0841 *g*
Pikrolonsäure . . . . . 0·2486 *g*
0·3327 *g* gegenüber
0·3672 *g* Ausgangsmaterial.

Aus der Gesamtheit unserer analytischen Befunde ergibt es sich, daß sich tatsächlich je ein Molekül Karnosin oder einer ihm nahestehenden Verbindung mit zwei Molekülen Pikrolonsäure zu der schwerlöslichen krystallisierten Verbindung vereinigt hatten.

Zusammenfassung.

1. Wird aus Fleischextrakt nach Beseitigung der durch Bleiacetat und Silbernitrat fällbaren Substanzen durch Silberbarytfällung und Zerlegung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff eine Karnosinfraktion dargestellt, so gelingt es vielfach, daraus das Karnosin in Form der von Gulewitsch beschriebenen, in blauen, sechsseitigen, zystinähnlichen Täfelchen krystallisierenden, schwerlöslichen Kupferverbindung abzuscheiden. Doch ist es niemals gelungen, eine auch nur annähernd quantitative Ausbeute zu erzielen und deuten zahlreiche unserer Beobachtungen darauf hin, daß neben dem typischen Karnosin nach Gulewitsch in aus Muskeln dargestellten Fraktionen vielfach eine Modifikation, beziehungsweise ein Umwandlungsprodukt des Karnosins enthalten sein dürfte, dem die Eigenschaft, Kupferoxyd zu lösen, abgeht.

2. Die quantitative Bestimmung des nach Säurehydrolyse aus Karnosinfraktionen abspaltbaren Histidins nach dem Kossel'schen Pikrolonsäureverfahren ergab, daß acht Zehntel bis neun Zehntel des in Karnosinfraktionen enthaltenen N in Form von Karnosin oder einer demselben sehr nahestehenden Verbindung enthalten sein dürften.

3. Zu demselben Resultate führte die Abscheidung der Base aus den Karnosinfraktionen in Form eines schwerlöslichen, in mikroskopischen, gelben Nadelaggregaten krystallisierenden Pikrolonates, welches auf Grund der Elementaranalyse sowie der quantitativen Bestimmung der daraus nach HCl-Spaltung abtrennbaren Pikrolonsäure sich mit der Mononatriumverbindung eines Karnosindipikrolonates annähernd übereinstimmend erwies.

Methoxyl- und Äthoxylbestimmung durch Maßanalyse

von

Alfons Klemenc.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1913.)

Die wichtige und elegante Bestimmung der Alkyläther nach Zeisel hat bisher nur in wissenschaftlichen Laboratorien ausgedehnte Anwendung gefunden, nicht aber in technischen, obwohl sie auch hier nicht weniger vorteilhafte Verwendung finden kann. Der Grund wird vor allem in der Methode der quantitativen Bestimmung liegen, denn nach dem Verfahren, wie die Alkyläther nach Zeisel bestimmt werden, ist eine alkoholische Silbernitratlösung notwendig und der entstandene Silberjodidniederschlag muß gewogen werden; die Dauer der Bestimmung ist 3 bis 4 Stunden. Diese drei Punkte genügen, um die bisherige Methode im vorhinein für technische Analysen minder geeignet zu machen. Es war nun die Aufgabe zu lösen, diese wichtige Bestimmung für solche Zwecke umzubilden, ohne den Genauigkeitsgrad derselben wesentlich zu ändern. Der Weg, den man einschlagen mußte, war leicht gegeben; die Gewichtsanalyse muß durch eine maßanalytische Methode ersetzt werden.

G. Gregor[1] hat bereits eine Methode zur maßanalytischen Methoxylbestimmung beschrieben. Nach dieser wird das unausgefällte Silbernitrat nach Volhard zurücktitriert. Diese Methode

[1] Monatsh. f. Chemie *19*, 116 (1898).

dürfte unhandlich sein, da sie mit einem aus mehrfachen Gründen unbeständigen Titer der alkoholischen Silbernitratlösung arbeitet; zudem ist sie für Titrationen im großen kostspielig.

Das Prinzip der hier darzulegenden Abänderung der Zeiselschen Methoxyl- und Äthoxylbestimmung ist nun folgendes:

An der Methode der Abspaltung des Alkyls mit Jodwasserstoffsäure, wie sie Zeisel[1] ausgebildet hat, wird nichts verändert, nur die Bestimmung des abgespaltenen Jodalkyls wird anders ausgeführt. Es wird die leichte Zersetzlichkeit der Jodalkyle bei hoher Temperatur verwendet, indem diese über glühenden Bimsstein geleitet sich unter Abscheidung von Jod zersetzen, welches dann mit Thiosulfat titriert wird. Dadurch ist nicht nur die Silbernitratlösung ausgeschaltet, sondern auch die Zeit, in der das Resultat erhalten werden kann, auf mindestens die Hälfte der bisher erforderlichen reduziert.

Was die thermische Zersetzung der Alkyljodide betrifft, so ist diese zwar schon seit langem bekannt, aber bisher nur in einem Fall von Kahan[2] bei einer relativ niedrigen Temperatur von 250 bis 300° untersucht, bei der sich die Jodausscheidung eben bemerkbar machte.

Bei der mit einem Bunsenbrenner erreichbaren Temperatur von zirka 800° muß die Zersetzung der Alkyljodide praktisch eine vollständige sein, wie es die folgenden quantitativen Bestimmungen beweisen. Da aber die zur Zersetzung gelangenden Jodalkyle immer mit Luft, also mit Sauerstoff gemischt waren, kann nicht entschieden werden, ob die Zersetzung rein thermisch vor sich geht oder ob nicht auch teilweise direkt eine Verbrennung des Jodalkyls zu Kohlensäure, Wasser und freien Jod stattfindet. Beispiele, daß bei einer jodhältigen organischen Substanz, sobald diese verbrennt, quantitativ Jod frei wird, bietet die Arbeit von Zulkovsky und Lepéz[3]. Versuche, welche die rein thermische Zersetzung der Jodalkyle darlegen sollen, habe ich gegenwärtig im Gange.

---

[1] Monatsh. f. Chemie *6*, 989 (1885); *7*, 406 (1886).

[2] Proc. Chem. Soc. *23*, 307 (1907); Chem. Zentr. 1908, I, 1040.

[3] Monatsh. f. Chemie *5*, 537 (1884); *6*, 474 (1885). Siehe auch Schuyten, Chem. Ztg. *19*, 1143 (1895).

Der Apparat. Wie aus der Abbildung zu ersehen, unterscheidet sich der linke Teil des Apparates nicht wesentlich von den üblichen Methoxylapparaten. Das im Kölbchen von etwa 40 bis 50 *cm* Inhalt sich entwickelnde Jodalkyl wird mit einem durch Kalilauge gereinigten Luftstrom weiter getrieben, gelangt in einen 12 bis 14 *cm* langen Kühler, von hier durch die rechtwinkelig gebogene Röhre von 0·7 *cm* Durchmesser in den Wäscher. Dieser ist nach den Angaben von Zeisel mit Wasser und darin suspendiertem reinen Phosphor gefüllt. Der Wäscher hat einen nach oben gerichteten Ansatz, um ein Überspritzen des Phosphors zu vermeiden. Unten hat der Wäscher eine Öffnung, welche von einem Kork verschlossen ist. Durch diese wird das Waschwasser entleert und wieder mit frischem gefüllt, was durch Ansaugen am Kölbchen zu erreichen ist. Diese Öffnung hat also den Vorteil, daß der Apparat beim Wechseln der Waschflüssigkeit und weiter beim Durchspülen desselben mit reinem Wasser nicht auseinander genommen zu werden braucht. Nach dem Passieren des Wäschers gelangt das Jodalkyl in die Zersetzungsröhre, welche mit ersterem durch einen Vakuumschlauch verbunden ist. Damit jedoch ein Zusammentreffen von Jodalkyl mit dem Gummi vermieden wird, besitzt Wäscher und Zersetzungsröhre je einen Ansatz von gleicher Dicke, welche scharf abgeschliffen sind, um sie so möglichst eng aneinander schließen zu können. Die Zersetzungsröhre ist mit Bimssteinstücken, Platinasbest und etwas Platin gefüllt. Die 25 bis 28 *cm* lange, aus schwer schmelzendem Jenaer Glas bestehende Röhre hat die aus der Abbildung zu ersehende Form und wird von zwei kräftigen Bunsenbrennern mit Schlitzaufsatz zum Glühen gebracht.[1] Das durch die Zersetzung der Jodalkyle sich bildende Jod sublimiert zum Teil in den kalten Ansatz der Zersetzungsröhre, zum Teil aber in den sich anschließenden Absorptionsapparat. Dieser besteht aus einem Erlenmeyer-Kölbchen von 60 bis 70 *cm* Inhalt, das im

[1] Die Röhre soll entsprechend vor direkter Einwirkung der Flamme geschützt werden, doch darf der Schutz nicht so weit gehen, daß damit ein starkes Glühen der Röhre hintangehalten werden kann. Besser ist, man verwendet eine Quarzröhre, welche direkt erhitzt werden kann. Solche liefert jede Quarzglas erzeugende Firma.

Innern ein kleines zylindrisches Gefäß von 5 bis 6 cm^3 Inhalt besitzt, ferner einen Schliffansatz zur Verbindung mit der Zersetzungsröhre und einen Peligotansatz bestehend aus drei Absorptionskugeln. Der Schliffansatz des Absorptionsapparates setzt sich im Innern fort und endet in eine nicht zu enge Spitze auslaufend im zylinderischen Gefäß, welches mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung gefüllt ist. Das Kölbchen mit dem Peligotansatz ist mit reinem Wasser gefüllt.[1] Der Absorptionsapparat besteht also aus zwei Teilen, dem mit der konzentrierten Jodkaliumlösung gefülltem Gefäß, das das Jod zu absorbieren hat, und dem mit reinem Wasser gefüllten Teil, dem die Aufgabe zukommt die Jodwasserstoffsäure, soweit sie nicht schon früher absorbiert wird, wirksamst aufzulösen.

Die Zersetzungsröhre. Diese besteht aus schwerschmelzbarem Jenaer- oder Quarzglas, besitzt ohne die verjüngten Teile eine Länge von 25 bis 28 *cm*, einen äußeren Durchmesser von 1·2 *cm* und hat, wie aus der Abbildung ersichtlich, einen engeren gekrümmten mit einem Schliff versehenen Fortsatz.[2] Der an den Absorptionsapparat sich anschließende Teil wird mit 1 *g* zirka 25prozentigem Platinasbest lose ausgefüllt. Daran schließt sich ein Platinblech von etwa 0·1 bis 0·2 *mm* Dicke und 1 bis 2 *g* Gewicht an, in dem mit der Schere eine große Anzahl paralleler Längsschnitte angebracht werden, wodurch das Blech in eine Anzahl von Streifen zerfällt, die an einem Ende durch den unzerschnittenen Rest zusammengehalten werden. Dann werden sie um die zur Schnittlinie parallelen Achse zusammengedreht und die so entstandene Quaste in die Röhre eingeführt. Ein wenig Platinasbest schließt diesen Teil gegen den folgenden ab. Nun wird der restliche Teil der Röhre mit ausgeglühtem Bimsstein von Hirsekorngröße möglichst dicht ausgefüllt und mit etwas Asbest abgeschlossen. Die Röhre wird dann entsprechend der Abbildung an dem zweiten Ende ausgezogen.

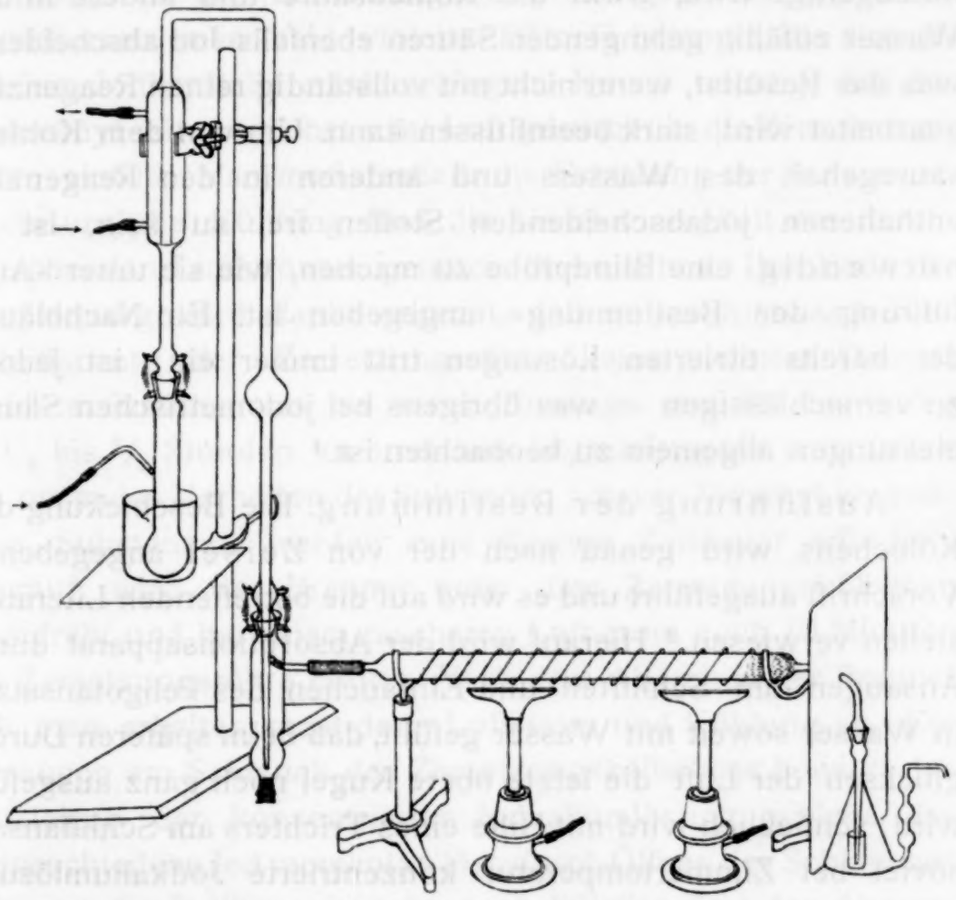
Die Titration. Bei der Zersetzung des Methyl- und Äthyljodids in der beschriebenen Bimssteinröhre wird Jod und

---

[1] Zum Schutz gegen die strahlende Wärme ist der Absorptionsapparat in der gezeichneten Art von einer Asbestpappe umgeben.

[2] Die ungefüllte Röhre wird man länger wählen, da sie nach der Füllung verengt werden muß.

zum geringeren Teil auch Jodwasserstoffsäure gebildet, welche natürlich auch mitzubestimmen ist. Das ausgeschiedene Jod wird mit einer $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ normalen Thiosulfatlösung und zum etwa notwendigen Zurücktitrieren mit einer der Thiosulfatlösung annähernd gleich normalen Jodlösung titriert. Der Titer der Thiosulfatlösung wird mit reinem sublimierten Jod gestellt. Es ist, wie leicht einzusehen, ein Jod äquivalent einem OCH_3 beziehungsweise OC_2H_5. Nach der Titration des Jods wird die Jod-



wasserstoffsäure durch Zusatz von 5 *cm*³ 4prozentigen Kaliumjodatlösung als Jod bestimmt.[1] Der Verlauf der Reaktion vollzieht sich nach der bekannten Gleichung:

$$KJO_3 + 6HJ \rightarrow 3H_2O + KJ + 6J$$

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von Burchard[2] gemessen worden, welcher zeigte, daß die sonst nicht rasch

[1] Man kann natürlich die Säure auch mit $^1/_{10}$ normalem KOH titrieren, was auch in einigen Fällen ausgeführt worden ist. Dadurch wird aber die Einfachheit der Methode, wie ich glaube, etwas beeinträchtigt.

[2] Zeitschr. f. phys. Chemie *2*, 805 und 837 (1888).

verlaufende Reaktion bei großem Überschuß eines der reagierenden Stoffe, z. B. KJO_3, rasch und daher in kurzer Zeit praktisch vollständig von links nach rechts verläuft. In den $5\,cm^3$ der erwähnten Kaliumjodatlösung ist ein großer Überschuß für die zur Zersetzung der Jodwasserstoffsäure notwendige Menge an KJO_3 vorhanden, so daß man nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde die Reaktion als beendet ansehen kann, worauf das Jod titriert wird. Vom Augenblick an, wo zu einer Jodkaliumlösung Kaliumjodat hinzugefügt wird, wirkt die Kohlensäure und andere in das Wasser zufällig gelangenden Säuren ebenfalls Jod abscheidend, was das Resultat, wenn nicht mit vollständig reinen Reagenzien gearbeitet wird, stark beeinflussen kann. Um von dem Kohlensäuregehalt des Wassers und anderen in den Reagenzien enthaltenen jodabscheidenden Stoffen frei zu sein, ist es notwendig, eine Blindprobe zu machen, wie sie unter »Ausführung der Bestimmung« angegeben ist. Ein Nachbläuen der bereits titrierten Lösungen tritt immer ein; ist jedoch zu vernachlässigen — was übrigens bei jodometrischen Säuremessungen allgemein zu beobachten ist.[1]

Ausführung der Bestimmung. Die Beschickung des Kölbchens wird genau nach der von Zeisel angegebenen Vorschrift ausgeführt und es wird auf die betreffenden Literaturstellen verwiesen.[2] Hierauf wird der Absorptionsapparat durch Ansaugen am Schliffteil und Eintauchen des Peligotansatzes in Wasser soweit mit Wasser gefüllt, daß beim späteren Durchglucksen der Luft die letzte obere Kugel noch ganz ausgefüllt wird; schließlich wird mit Hilfe eines Trichters am Schliffansatz soviel bei Zimmertemperatur konzentrierte Jodkaliumlösung eingegossen, bis das zylindrische Gefäß voll ist (5 bis $6\,cm^3$). Nach dem Verbinden des Absorptionsapparates mit dem Schliffansatz der Zersetzungsröhre wird das gebogene obere Ende der Peligotröhre in ein kleines Becherglas mit Wasser eintauchen

[1] Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, Braunschweig 1910, S. 275 f.

[2] Siehe die schon zitierten Arbeiten von Zeisel; ferner H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 2. Aufl., S. 726; Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, Thieme, Leipzig 1911, S. 596.

gelassen[1], das Zersetzungskölbchen angeschlossen und der Apparat ist zur Bestimmung fertig. Nun werden die zwei Bunsenbrenner unter der Zersetzungsröhre und der Brenner unter dem Glyzerinbad zum Erhitzen der Jodwasserstoffsäure angezündet, gleichzeitig wird ein mäßiger, mit Kalilauge zu reinigender Luftstrom durch den Apparat geschickt und die Kühlung aufgedreht. Das bei beginnendem Sieden der Jodwasserstoffsäure sich bildende Jodalkyl wird mit dem langsamen Luftstrom in die Zersetzungsröhre übergetrieben, an deren Schliffansatz man bald violette Dämpfe bemerkt, die sich als schöne Jodkrystalle niederschlagen. Es ist wichtig, daß das Jodmethyl mit möglichst viel Luft gemischt in die Zersetzungsröhre eintritt. Man muß deshalb die Erhitzung der Jodwasserstoffsäure, die Kühlung und die Geschwindigkeit des durchstreichenden Luftstromes peinlich überwachen. Das Ende der Bestimmung wird daran erkannt, daß im noch etwas heißen Schliffansatz der Zersetzungsröhre keine violetten Dämpfe mehr auftreten, was bei einer Einwage von 0·1 bis 0·15 *g* in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden zu erreichen ist, vorausgesetzt natürlich ein normales Verhalten der Substanz; schwer Jodalkyl abspaltbare Substanzen werden eine längere Zeitdauer erfordern. Hierauf wird der Brenner unter dem Zersetzungskölbchen abgedreht und bei einem rascheren Luftstrom noch 10 Minuten die Zersetzungsröhre erhitzt. Nach dem Abdrehen der Brenner läßt man erkalten, stellt dann Luftstrom und Kühlung ab. Ein Ansaugen am Schlauch des Zersetzungskölbchens bewirkt das Aufsteigen der konzentrierten Jodkaliumlösung, welche das ausgeschiedene Jod momentan löst, durch Öffnen des Schlauches läßt man die Jodlösung wieder zurückfließen, löst den Absorptionsapparat von der Zersetzungsröhre los, spült durch wiederholtes Ansaugen und Abfließenlassen zuerst den Schliffansatz der Zersetzungsröhre von anhaftender Jodlösung mit reinem Wasser ab, welches dann in den bereit stehenden Kolben gegeben wird. In denselben wird nun der Inhalt des Absorptionsapparates mit Hilfe einer Spritzflasche hineingespült und die Jodlösung titriert. Aus Gründen, die ich schon oben dar-

[1] In der Figur nicht gezeichnet.

gelegt habe, wird zum Zweck der Blindprobe ein gleich großer zweiter Kolben mit ungefähr soviel Wasser, wie der erste bereits enthält, gefüllt, die gleiche Anzahl Kubikzentimeter derselben konzentrierten Jodkaliumlösung, wie sie bei der Füllung des Absorptionsapparates verwendet worden ist, zugesetzt und schließlich in jeden Kolben 5 cm^3 der 4prozentigen Kaliumjodatlösung gegeben. Man läßt die zugekorkten Kolben $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde stehen, schüttelt sie inzwischen einigemal und titriert nach Ablauf dieser Zeit, und zwar zuerst die Bestimmung dann die Blindprobe. Der Verbrauch an Kubikzentimeter Thiosulfatlösung der Blindprobe wird von der Kubikzentimeterzahl der titrierten Alkoxylbestimmung subtrahiert. Die Differenz gibt mit dem Titer, ausgedrückt in Grammen $\frac{\text{Alkoxyl}}{\text{Kubikzentimeter}}$, multipliziert die Anzahl Gramme Alkoxyl in der verwendeten Substanz. Ich führe hier als Beispiel eine solche Bestimmung an.

Abgewogen: 0·0948 *g* Veratrol

Stand der Thiosulfatbürette	vor der Titration	0·00	
	nach der Titration des ausgeschiedenen Jods	26·40	
	nach der Titration des gebildeten JH	27·50	$D = 0·12$
	nach der Titration der Blindprobe	27·62	

Gesamtverbrauch: 27·38 cm^3

1 cm^3 Thiosulfatlösung entspricht 0·0015342 *g* OCH_3

gefunden: 44·31% OCH_3

berechnet für $C_6H_4(OCH_3)_2$: 44·94% OCH_3

Im folgenden ist eine Anzahl ausgeführter Methoxyl- und Äthoxylbestimmungen in Form einer Tabelle angegeben. Bei Substanzen, die mir nicht vollständig rein zur Verfügung standen, habe ich den Alkoxylwert nach der Zeiselschen Methode gewichtsanalytisch bestimmt und der nach ihr gefundene Wert ist allein maßgebend für den Wert, den sie maßanalytisch lieferte; ganz besonders ist dies bei den Äthoxylbestimmungen der Fall. Trotzdem enthält die Tabelle auch den theoretischen, auf reine Substanz berechneten Wert.

I. Methoxylbestimmungen.

Substanz	Abgewogen Gramm	Verbrauch an cm^3 Thiosulfat	1 cm^3 Thiosulfat entspricht Gramm OCH_3	Gefunden Prozent OCH_3	Gewichtsanalytisch nach Zeisel	Berechnet Prozent OCH_3
Anissäure	0·2236	29·18	0·001534	20·02	—	20·40
	0·1413	18·85	»	20·46		
	0·1356	17·76	»	20·09		
	0·1091	14·51	»	20·40		
	0·1233	16·23	»	20·19		
	0·1987	26·68	»	20·59		
	0·2091	27·69	»	20·31		
Pyrogalloltrimethyläther	0·0950	29·83	0·001762	55·32	—	55·87
	0·0954	29·88	»	55·18		
	0·0907	28·75	»	55·85		
Guajacol	0·1082	15·72	»	25·59	—	25·04
	0·2667	37·34	»	24·66		
p-Nitranisol	0·3381	36·20	»	18·86	—	20·26
	0·3039	34·10	»	19·77		
	0·2826	31·12	»	19·40		
Anissäuremethylester	0·1681	35·30	»	37·00	37·12	37·35
	0·1946	41·70	»	37·75		
	0·1928	41·30	»	37·74		
	0·0960	23·25	0·001534	37·15		
	0·0897	21·47	»	36·72		
Trimethyl-*o*-Oxyfisetol	0·1104	25·66	0·001762	40·95	40·65[1]	41·14
Trimetyl-*o*-Oxyfisetolmethyläther	0·0899	26·16	»	51·27	51·35[1]	51·67
Opiansäure-ψ-methylester	0·1183	27·43	»	40·86	41·50	41·52
	0·1060	28·32	0·001530	40·99		
	0·1714	44·90	0·001534	40·18		
	0·1029	27·12	»	40·43		
	0·0939	24·95	»	40·76		
	0·0946	25·88	»	41·96		
	0·0542	14·46	»	40·92		
Veratrol	0·0941	27·27	»	44·94	—	44·94
Acetyl-6-Nitroguajacol	0·2253	21·40	0·001530	14·53	—	14·69

[1] Bestimmt von Herzig und Hoffmann, Ber. Deutsch. Chem. G., *42*, 157 (1909).

II. Äthoxylbestimmungen.

Substanz	Abgewogen Gramm	Verbrauch an cm^3 Thiosulfat	1 cm^3 Thiosulfat entspricht Gramm OC_2H_5	Gefunden Prozent OC_2H_5	Gewichtsanalytisch nach Zeisel	Berechnet Prozent OC_2H_5
p-Oxybenzoësäureäthylester	0·1481	17·16	0·0022279	25·81	26·17 Mittel aus 8 Bestimmungen	27·12
	0·1388	16·37	»	26·27		
	0·1271	14·78	»	25·90		
	0·1738	20·19	»	25·88		
	0·1937	22·30	»	25·65		
	0·1911	21·90	»	25·53		
	0·1476	17·65	0·0021032	25·15		
	0·1769	21·56	»	25·63		
	0·1462	17·65	»	25·39		
	0·1269	15·40	»	25·52		
Benzoësäureäthylester	0·2076	28·10	»	28·46	27·88 Mittel aus 5 Bestimmungen	30·01
	0·1438	19·75	»	28·88		
	0·1948	25·80	»	27·85		
	0·1719	22·30	»	27·28		
Phtalsäuremonoäthylester[1]	0·1849	20·30	»	23·09	22·81	23·20

Auch Bestimmungen, bei welcher die Substanz Methoxyl- und Äthoxylgruppen enthält, lassen sich mit der gleichen Genauigkeit ausführen.

Aus einer großen Fülle von Bestimmungen, von denen hier nur ein sehr kleiner Teil angeführt ist, ersieht man, daß die Fehler größer sind als die bei der gravimetrischen Bestimmung nach Zeisel. Ich finde, daß nach der dargelegten Methode, so weit sie bis jetzt ausgearbeitet ist, der Fehler zwischen + 0·5 und —1% zu liegen kommt; nach größerer Übung kann er bedeutend verringert werden.

Ein Fehlbetrag im Alkoxylwerte kann einmal eintreten, wenn das betreffende Jodalkyl nicht vollständig zersetzt wird, also ein Teil unverändert die Bimssteinröhre passiert. Ich

[1] Dargestellt von W. v. Amann in krystallinischer Form.

habe Versuche angestellt, ob bei einer Bestimmung, die einen Fehlbetrag ergeben hat, Jodalkyl nach dem Passieren der Zersetzungsröhre und der Absorptionsapparate nachweisbar ist. Es wurde nur eine ganz schwache Trübung in der zum Nachweis dienenden alkoholischen Silbernitratlösung beobachtet. Immerhin ist es also möglich, daß bei einem zu raschen Durchtreiben des Jodalkyls dieses die glühende Röhre unverändert passieren kann und somit ein Minus am Betrag sich ergibt. Ein Plus ergibt der Umstand, daß bei der teilweisen Verbrennung des Jodalkyls Kohlensäure gebildet wird, die sich in der Absorptionsflüssigkeit löst und dann auf das Kaliumjodid und Kaliumjodatgemisch jodabscheidend einwirkt. Dazu kommt noch der Kohlensäuregehalt des Wassers und andere ebenfalls jodausscheidende Verunreinigungen der Reagenzien. Diese zwei letzten Fehlerquellen sind übrigens durch die Blindprobe ausschaltbar, können aber trotzdem die Konstanz der Werte beeinträchtigen. Dieses sind der Methoxyl- und Äthoxylbestimmung gemeinsame Fehlerquellen. Die Äthoxylbestimmung hat noch eine weitere Fehlerquelle, die, wie ich vorgreifend bemerken will, vollständig auszuschalten möglich ist.

Es muß hier die wichtige Bemerkung gemacht werden, daß eine Zersetzungsröhre, die lediglich nur für Methoxylbestimmungen verwendet werden soll, nur mit Bimssteinstückchen ausgefüllt zu werden braucht; ein Platin ist nicht nötig. Als nun mit einer nur Bimsstein enthaltenden Zersetzungsröhre Äthoxylbestimmungen ausgeführt wurden, zeigte sich, daß der gefundene Wert um mehrere Prozente zu niedrig ausfiel. Das war um so auffallender, da das Jodäthyl bedeutend leichter zersetzlich ist als das Jodmethyl. Bei diesen Bestimmungen hatte der Kolbeninhalt nach ausgeführter Jodtitration einen ausgesprochenen Geruch nach Jodkohlenwasserstoffen, in manchen Fällen bemerkte man sogar weiße Blättchen auftreten, die den Geruch in noch erhöhterem Maße besaßen. Es war nun anzunehmen, daß sich beim Durchleiten von Jodäthyl über den glühenden Bimsstein ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden, die dann beim Zusammentreffen mit der jodhaltigen Absorptionsflüssigkeit Jod addieren und

es so der Titration entziehen.[1] Es mußten also Vorkehrungen getroffen werden, die es ermöglichten, die gebildeten Kohlenwasserstoffe vollständig zu verbrennen, was durch Platin und Platinasbest in der angegebenen Art zu erreichen war. Nach Verwendung einer mit Platin beschickten Zersetzungsröhre erhielt ich richtige Werte und der Geruch war ebenfalls verschwunden. Dies wäre eine nur der Äthoxylbestimmung anhaftende Fehlerquelle, die zwar sehr eingeschränkt werden kann, aber als solche immer bestehen bleibt.

Ich habe die bestimmte Hoffnung, daß es gelingen wird, die der dargelegten Methode anhaftenden kleinen Fehler zu beseitigen, namentlich wenn sie von seiten anderer als einer Nachprüfung würdig gefunden wird.

Herrn W. v. Amann sei hier für einige ausgeführte Methoxylbestimmungen Dank gesagt.

---

[1] Bei Versuchen, die den Zweck hatten, die Natur dieses stark riechenden Stoffes festzustellen, fand ich, daß ihm die Konstitution eines Dijodäthans $CH_2J—CH_2J$ zukommt. Der Vorgang, der sich da abspielt, wird folgender sein: $CH_3—CH_2J \rightarrow CH_2=CH_2+HJ$; $CH_2=CH_2+2J \rightarrow CH_2J—CH_2J$. Über diese Versuche wird noch zu berichten sein.

Über Chinoncarbonsäureester[1]

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1913.)

Die Carbonsäure des Benzochinons ist nicht bekannt, auch Ester derselben konnten bisher noch nicht hergestellt werden.

Es ist dies auffällig, weil substituierte Chinoncarbonsäuren oder doch wenigstens Ester derselben erhalten wurden.

Hat doch J. U. Nef aus Diamidodurylsäure die Pseudocumolchinoncarbonsäure dargestellt, die er mit Recht den ersten Repräsentanten eines carboxylierten Chinons nennen konnte,[2] und bald hernach aus dem Diamidopyromellitsäureester einen Chinontetracarbonsäureester erhalten.[3]

A. Hantzsch und K. Loewy bekamen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Paradioxyterephtalsäureäther den Dioxychinondicarbonsäureäther.[4]

---

[1] Unter diesem Titel hat der Verfasser für die IV. Sektion (organische Chemie) des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Washington und New York einen Vortrag am 15. Mai vorigen Jahres eingesendet. Reprinted from original communications, eighth international congress of applied chemisty. Vol. VI, p. 51.

Im folgenden ist das Ergebnis dieser Untersuchung ausführlicher, als es für den Vortrag möglich war, enthalten und durch neue, mittlerweile gewonnene Resultate erweitert.

[2] Ber. d. Deutschen chem. Ges., *18* (1885), p. 3499.

[3] Liebig's Ann., *237* (1887), p. 28.

[4] Ber. d. Deutschen chem. Ges., *19* (1886), p. 28.

Joh. Thiele und Fritz Günther konnten, vom Dicyanhydrochinon ausgehend, das Imid und Anhydrid einer Chinondicarbonsäure erhalten.[1]

Vor kurzem endlich hat C. Th. Mörner durch die Oxydation der Homogentisinsäure, die er aus Alkaptonharn gewann, die Chinonessigsäure erhalten,[2] nachdem er schon vorher das Dianilid dieser Säure sichergestellt hatte.[3]

Nur eben über die einfachst zusammengesetzte Chinoncarbonsäure ist bisher noch nichts bekannt.

Versuche, diese Säure durch Oxydation der Gentisinsäure zu erhalten, sind allerdings in der chemischen Literatur erwähnt. P. v. Rakowski und W. Leppert vermuteten, sie durch die Behandlung einer wässerigen Lösung von Hydrochinoncarbonsäure mit schwachen Oxydationsmitteln erhalten zu haben.[4] Die Vermutung blieb aber unbewiesen und wurde dadurch unwahrscheinlich, daß es mir [5] trotz vielfach abgeänderter Bedingungen der Oxydation nicht gelungen ist, die Toluhydrochinoncarbonsäure in die entsprechende Chinoncarbonsäure überzuführen. Auch J. U. Nef, der sich am eingehendsten mit den Benzochinoncarbonsäuren befaßte, erwähnte,[6] daß er sich vergeblich bemühte, die Paradioxybenzoesäure und deren Äthylester zu Chinonen zu oxydieren. Er berichtete, daß die freie Säure schon bei gelinder Erwärmung mit Eisenchlorid sich in Kohlensäure und Chinon spaltete und daß der Ester bei Oxydation entweder nicht angegriffen oder gleich vollständig zerstört werde.

Spätere, auf meine Veranlassung von V. Juch nochmals aufgenommene Versuche, die Benzochinoncarbonsäure oder auch nur deren Äthylester durch Oxydation der Hydrochinonverbindung in wässeriger Lösung zu gewinnen, waren gleichfalls erfolglos.[7]

---

1 Liebig's Ann., *349* (1906), p. 66.
2 Zeitschr. f. physiol. Chem., *78* (1912), p. 306.
3 Zeitschr. f. physiol. Chem., *69* (1910), p. 329.
4 Ber. d. Deutschen. Ges., *8* (1875), p. 790.
5 Monatshefte für Chemie, *2* (1881), p. 464.
6 Liebig's Ann., *237* (1887), p. 35.
7 Monatshefte für Chemie, *26* (1905), p. 840.

Auch führte die genaue Einhaltung der Versuchsbedingungen, durch welche C. Th. Mörner die Homogentisinsäure mit gutem Erfolg in Chinonessigsäure überführen konnte, bei einem von mir angestellten Versuch die Gentisinsäure nicht in Chinoncarbonsäure über, sondern ließ nur die Abspaltung von Kohlendioxyd und die Bildung von Chinon erkennen.

Es schien mir nun nicht unwahrscheinlich, daß gerade die Anwendung wässeriger Lösungen die Ursache des Mißerfolges war, da ja z. B. das von R. Willstätter und Ad. Pfannenstiel[1] aufgefundene *o*-Chinon nur bei Ausschluß von Wasser herstellbar ist und auch die Dicyanchinone, wie Joh. Thiele und Fritz Günther hervorheben,[2] wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser nur durch trockene Oxydation, die sie durch Dämpfe konzentrierter Salpetersäure bewirkten, erhalten werden können. Ich versuchte deshalb zunächst, das durch Oxydation der Gentisinsäure oder ihres Methylesters etwa entstandene Chinonderivat dadurch möglichst rasch der Einwirkung des Wassers zu entziehen, daß ich ätherische Lösungen der Gentisinsäure oder Lösungen ihres Methylesters in Benzol in die angesäuerte Bichromatlösung eintrug, nach 10 Minuten die ätherische, beziehungsweise Benzollösung mit dem Scheidetrichter trennte und nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestillierte. Bei der freien Gentisinsäure brachte dieses Verfahren keinen Erfolg. Beim Methylester hinterließ die Benzollösung einen braunen krystallinischen Rückstand, der, aus kochendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, ein Gemenge von roten und dunkelbraunen Krystallen lieferte, das sich schwer trennen ließ und jedenfalls aus einem chinon- und chinhydronartigen Derivat des Methylesters bestand.

Um zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, suchte ich endlich bei der Oxydation Wasser vollständig auszuschließen.

Für die Oxydation der freien Gentisinsäure stand mir nur das von J. Thiele und Fr. Günther für die Darstellung von Dicyanchinonen angewendete Verfahren zur Verfügung. Da-

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges., *37* (1904), p. 4744.

[2] Liebig's Ann., *349* (1906), p. 46.

durch wurde aber die Gentisinsäure weitgehend zersetzt, es entstanden nur schmierige Produkte, unter denen ich sogar Oxalsäure nachweisen konnte.

Für die Oxydation des Esters konnte ich zu leicht reduzierbaren Metalloxyden, wie Bleidioxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, greifen.

Bei den diesbezüglichen Versuchen verwendete ich eine Lösung des Gentisinsäuremethylesters in Benzol. Gefälltes Quecksilberoxyd, aus Mennige hergestelltes Bleidioxyd wirkten erst beim Kochen der Benzollösung auf den Ester ein und lieferten nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Benzols nur dunkelbraune, offenbar chinhydronartige Produkte. Nur mit Silberoxyd, das bei Zimmertemperatur gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit Aceton und Äther behandelt, endlich über Schwefelsäure vom Äther befreit und getrocknet worden war,[1] erhielt ich nach folgendem Verfahren den Ester der Chinoncarbonsäure.

Darstellung des Chinoncarbonsäuremethylesters.

In eine auf 40 bis 50° erwärmte Lösung von 5 *g* Gentisinsäuremethylester[2] in 50 cm^3 Benzol wird ein Gemenge von 5 *g* frisch entwässerter Pottasche und 15 *g* Silberoxyd auf einmal eingetragen und 5 Minuten hindurch unter oftmaligem Einstellen in 50° warmes Wasser geschüttelt. Nach 5 Minuten langem Stehen wird die intensiv rötlichgelb gefärbte Benzollösung filtriert, der Rückstand mit 30 cm^3 warmen Benzols durchgeschüttelt und die gesamte Benzollösung, um sie möglichst zu trocknen, mit Kaliumcarbonat 3 Stunden hindurch im Dunklen stehen gelassen. Die vom Kaliumcarbonat abgegossene Flüssigkeit wird dann unter vermindertem Druck bei zirka 40°

---

[1] Vgl. R. Willstätter und Ad. Pfannenstiel, Über *o*-Chinon. Ber. d. Deutschen chem. Ges., *37* (1904), p. 4745.

[2] Den Methylester der Gentisinsäure habe ich durch zwölfstündiges Erwärmen der Lösung von 15 *g* bei 110° getrockneter Gentisinsäure mit 75 *g* Methylalkohol und 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Der Ester wurde nicht aus Chloroform und Ligroin, wie C. Graebe und E. Martz (Liebig's Ann., *340* [1905], p. 214) angeben, sondern vorteilhafter aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ich erhielt so 15 *g* Ester vom Schmelzpunkt 87° C.

destilliert. Es bleibt ein rötlicher, zunächst flüssiger Rückstand, der nach weiterem Evakuieren bei Zimmertemperatur, wobei die letzten Reste des Benzols unter Aufwallen sich verflüchtigen, zu einer gelbroten Krystallmasse erstarrt, deren Menge durchschnittlich 4 *g*, d. i. 80% des verwendeten Esters beträgt.

Das vollkommen erstarrte Produkt wird zur Reinigung in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung von einem zähflüssigen braunen Rückstand abgegossen und im Dunklen bei 0° mehrere Stunden hindurch zur Krystallisation hingestellt. Es scheiden sich dann zirka 75% des Rohproduktes in Form gelbroter, wetzsteinförmig zugespitzter, flacher Krystalle ab, die nach dem Trocknen an der Luft anfänglich schwach nach Chinon riechen und bei 53·5 bis 54° schmelzen. Sie wurden für die Analyse nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt sich nicht änderte.

I. 0·2301 *g* Substanz gaben 0·4856 *g* Kohlendioxyd und 0·0762 *g* Wasser.
II. 0·2352 *g* Substanz gaben 0·4983 *g* Kohlendioxyd und 0·0803 *g* Wasser.
III. 0·2640 *g* Substanz, in 12·31 *g* Benzol gelöst, bewirkten eine Gefrierpunktserniedriegung von 0·68° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_6O_4$
	I.	II.	
C	57·56	57·73	57·82
H	3·71	3·82	3·64

Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet
III.....	158	166

Benzochinoncarbonsäuremethylester löst sich reichlich in Benzol, Chloroform, weniger leicht in kaltem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleumäther. In Wasser ist der Ester in der Kälte nicht, in der Wärme aber löslich, diese Lösung ist jedoch nicht gelb, sondern dunkelbraun und scheidet beim Erkalten statt des krystallisierten Esters dunkelbraune, amorphe Flocken ab. Durch Erwärmen mit Wasser tritt also rasch eine Zersetzung des Esters ein. Im trockenen Zustand

sind die Krystalle wenigstens beim Aufbewahren in vor Licht geschützten Gefäßen monatelang haltbar.

Die Substanz zeigt die typischen Eigenschaften des Benzochinons, sie scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod aus, färbt deshalb angesäuerte Jodzinkstärkelösung sofort blau, rötet eine farblose Lösung von Ferrosulfat und Schwefelcyanammonium, und gibt mit wässeriger Glykokollösung allmählich eine orangerote Färbung.[1]

Chinhydroncarbonsäuremethylester.

Wird die ätherische Lösung des Chinoncarbonsäuremethylesters mit der äquimolekularen Menge an Gentisinsäuremethylester erwärmt, so geht nach einigen Minuten die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung in eine braune über und scheiden sich beim Erkalten dunkelrote, metallisch glänzende Kryställchen aus, die bei 85 bis 86° schmelzen und in Äther viel schwerer löslich sind als die Komponenten. Die Menge der mit Äther abgewaschenen und an der Luft getrockneten Kryställchen beträgt 96% der theoretisch berechneten.

0·2284 *g* Substanz gaben 0·4819 *g* Kohlendioxyd und 0·0866 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_8$
C	57·54	57·46
H.....	4·24	4·19

Mit schwefliger Säure und Wasser erwärmt, gibt das Chinhydron nach kurzer Zeit eine farblose Lösung, die sich beim Erkalten trübt und nach dem Impfen mit einem Kryställchen des Gentisinsäuremethylesters einen Krystallbrei ausscheidet, der, an der Luft getrocknet, den Schmelzpunkt 87° des reinen Gentisinsäuremethylesters zeigte.

[1] Reaktion der Aminosäuren mit *p*-Benzochinon von M. Raciborski. Chem. Zentralbl. (1907), I, p. 1595.

Die Bildung dieses Chinhydrons ist bemerkenswert, weil bei den bisher bekannten Chinoncarbonsäuren ein Chinhydron nicht erhalten wurde.[1]

Dianilinochinoncarbonsäuremethylester.

Wie Benzochinon in alkoholischer Lösung mit Anilin das von A. W. Hofmann zuerst dargestellte Chinonanilid[2] bildet, so gibt auch dieser Chinonester ein entsprechend zusammengesetztes Anilid, das sich schon nach der Vereinigung der ätherischen Lösungen von Chinoncarbonsäuremethylester und Anilin, wobei eine auffällig intensive Rotfärbung eintritt, im Laufe mehrerer Stunden in Form von dunkelroten, seidenglänzenden Nadeln abscheidet, die, aus kochendem Benzol und dann aus Alkohol umkrystallisiert, bei 202 bis 203° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_4O_4(C_6H_5NH)_2$.

I. 0·2164 *g* Substanz gaben 0·5455 *g* Kohlendioxyd und 0·0901 *g* Wasser.

II. 0·2562 *g* Substanz gaben 18·9 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 17·5° C. und 714·2 *mm* Druck.

III. 5·297 *mg* Substanz gaben nach F. Pregl's mikroanalytischem Verfahren der Methoxylbestimmung 3·61 *mg* AgJ.

IV. 4·40 *mg* Substanz gaben, nach F. Pregl's Verfahren bestimmt, 2·96 *mg* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4N_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	68·76	—	—	—	68·94
H	4·66	—	—	—	4·63
N	—	7·97	—	—	8·05
OCH_3	—	—	8·99	8·88	8·91

Cyangentisinsäuremethylester i. e. Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylester.

Der Chinoncarbonsäuremethylester zeigt auch in bezug auf sein Verhalten zu naszierender Blausäure ähnliches Verhalten wie Chinon.

---

[1] J. U. Nef, Liebig's Ann., *237* (1887), p. 12 und p. 16. Hingegen gibt C. Th. Mörner's Benzochinonessigsäure auch ein Chinhydron (Zeitschr. f. physiolog. Chem., *78* [1912], p. 321).

[2] Zeitschrift für Chemie und Pharm., Jahrg. 6 (1863), p. 424.

Johannes Thiele und J. Meisenheimer fanden, daß Chinon in angesäuerter alkoholischer Lösung beim Eintragen einer wässerigen Lösung von Cyankalium Blausäure ziemlich glatt, entsprechend folgender Gleichung, unter Bildung von Dicyanhydrochinon und Hydrochinon anlagert:[1]

$$2C_6H_4O_2 + 2HCN = C_6H_6O_2 + C_6H_4O_2(CN)_2.$$

Unter denselben Versuchsbedingungen habe ich nun Blausäure auf Chinoncarbonsäuremethylester einwirken lassen. Bei den späteren Versuchen ersetzte ich jedoch Cyankalium durch Cyannatrium. Ich befolgte daher folgendes Verfahren:

4 *g* Chinoncarbonsäuremethylester werden durch Erwärmen in 60 *g* Alkohol (96 %) gelöst, mit 30 cm^3 normaler alkoholischer Schwefelsäure angesäuert und mit einer Lösung von 2 *g* Cyannatrium (86prozentig) in 2 *g* Wasser unter Kühlung mit Eiswasser, allmählich versetzt. Die hierdurch alkalisch gewordene Mischung wird mit 6 cm^3 normaler alkoholischer Schwefelsäure angesäuert und einige Stunden verschlossen hingestellt. Dann wird der Alkohol bei vermindertem Druck unter Anwendung einer Capillare, um das heftige Stoßen zu vermindern, größtenteils abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser in eine Schale gebracht, die zur vollständigen Entfernung des Alkohols und zur Krystallisation des Reaktionsproduktes durch 12 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure hingestellt wird. Die Kryställchen werden auf der Saugplatte gesammelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf Schwefelsäure gewaschen. Sie stellen flache Krystallkörner mit rhombenförmigem Umriß dar, deren Menge nach dem Trocknen an der Luft 81 % des Ausgangsmaterials betrug. Die von den Krystallen abgelaufene Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Ausschüttlungen betrug 27 % des Ausgangsmateriales. Er enthielt neben obigem Produkt und Spuren einer nicht näher untersuchten, oberhalb 220° schmelzenden Substanz noch geringe Mengen von Gentisinsäuremethylester, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser durch den Schmelzpunkt (bei 87°) als solche erkannt wurden.

---

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges., *33* (1900), *p.* 675.

Die als Hauptprodukt der Einwirkung von Blausäure erhaltenen, in kaltem Wasser schwer löslichen Krystalle werden aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Krystalle sind in Äther, Benzol schwer löslich. Trotz der geringen Menge der darin enthaltenen Substanz zeigen diese Lösungen stark blaue Fluoreszenz. Mit Laugen geben sie eine gelbe Lösung mit gelbgrüner Fluoreszenz. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 225 bis 226°.

I. 0·1877 *g* gaben 0·3845 *g* Kohlendioxyd und 0·0608 *g* Wasser.
II. 0·2349 *g* gaben 14·8 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 15° C. und 724 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_7O_4N$	Berechnet für $C_{10}H_6O_4N_2$
	I.	II.		
C	55·87	—	55·94	55·03
H	3·63	—	3·66	2·78
N	—	6·99	7·26	12·85

Bei der Einwirkung von naszierender Blausäure auf Chinoncarbonsäuremethylester bildet sich also das Monocyanderivat und werden nicht wie bei Chinon zwei Cyangruppen angelagert. Der Prozeß verläuft im Hinblick auf die Ausbeute an Monocyanderivat und auf die geringe Menge des in der Mutterlauge vorgefundenen Gentisinsäureesters hauptsächlich nach der Gleichung:

$$C_8H_6O_4 + HCN = C_8H_7O_4CN.$$

Diacetat des Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylesters.

Wird Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylester in fünfprozentiger Kalilauge gelöst und mit Essigsäureanhydrid unter Schütteln bis zur schließlich sauren Reaktion versetzt, so scheidet sich ein farbloses Acetylprodukt krystallisiert aus, dessen Menge nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen die theoretisch für ein Diacetat berechnete fast erreicht. Das Produkt wurde aus warmem Benzol und dann aus einer Mischung von gleichen Teilen Benzol und Petroleum-

äther umkrystallisiert. Es bildet farblose, säulenförmige Kryställchen, die bei $107^1/_2$ bis 108° schmelzen.

I. 8·98 *mg* gaben 18·58 *mg* Kohlendioxyd und 3·08 *mg* Wasser.

II. 9·32 *mg* gaben 0·423 cm^3 trockenen Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 719 *mm* Druck.

III. 4·16 *mg* gaben 0·196 cm^3 trockenen Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 719 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_9H_5O_4N(C_2H_3O)_2$	$C_9H_6O_4N(C_2H_3O)$
C	56·43	—	—	56·30	56·17
H	3·84	—	—	4·00	3·86
N	—	5·04	5·23	5·06	5·96

p-Dioxyphtalimid.

Wird Cyangentisinsäuremethylester pro 1 *g* in 4 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad 15 Minuten lang erwärmt, so bildet sich eine gelbbraun fluoreszierende Lösung, die, nach dem Erkalten durch Einwerfen von Eisstücken verdünnt, nach kurzer Zeit gelbe Krystallnadeln abscheidet, deren Menge nach mehrstündigem Stehen zunimmt; sie betrug nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft 88% des Ausgangsmaterials. Nach zweimaligem Umkrystallisieren durch Abkühlen der heißgesättigten Lösung stellen die Krystalle schwefelgelbe Nadeln dar, die bei 273 bis 274° schmelzen. Sie enthalten Krystallwasser, das sie schon beim Liegen an der Luft allmählich vollständig verlieren, und zwar um so rascher, je zarter krystallisiert die Ausscheidung war. Die Wasserbestimmung der Krystalle verschiedener Proben, die durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ausgeführt wurde, gab deshalb Abnahmen, die zwischen 20 bis 23% schwankten.

I. 4·25 *mg* gaben 8·144 *mg* Kohlendioxyd und 1·132 *mg* Wasser.

II. 6·475 *mg* gaben 0·461 cm^3 trockenen Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 706 *mm* Druck.

III. 1·950 *mg* gaben 0·142 cm^3 trockenen Stickstoff, gemessen bei 20° C. und 706 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_5O_4N$
	I	II	III	
C	53·45	—	—	53·63
H	2·98	—	—	2·82
N	—	7·73	7·88	7·83

Das Imid ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, die Lösungen sind gelb und zeigen gelbgrüne Fluoreszenz, die besonders nach Zusatz von Kalilauge intensiv wird; nach dem Übersättigen mit Säure wird die Lösung farblos mit blauer Fluoreszenz.

Bleisalz. Wird das Imid in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit kaltem Wasser verdünnt, sodann mit Bleiacetatlösung versetzt, so färbt sich die Mischung rot und fällt alsbald ein karminrotes in Nädelchen krystallisiertes Bleisalz heraus, dem lufttrocken die Zusammensetzung $C_8H_3O_4NPb + H_2O$ zukommt.

0·20585 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 140° getrocknet, 0·00972 *g* Wasser und gaben 0·15427 *g* $PbSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3O_4NPb+H_2O$
Pb	51·19	51·49
H_2O	4·72	4·48

Dieselben Eigenschaften zeigt das von Johannes Thiele und J. Meisenheimer aus Dicyanhydrochinon erhaltene *p*-Dioxyphtalimid.[1] Auch der Schmelzpunkt, der zum Vergleich mit einer Probe des hier vorliegenden Imids und des nach Thiele's und Meisenheimer's Verfahren aus Dicyanhydrochinon von mir dargestellten Imids neben einer Mischprobe beider Imide bestimmt wurde, war bei allen drei Proben (bei 273 bis 274°) gleichzeitig zu beobachten. Nur bezüglich des Krystallwassergehaltes und der Abgabe desselben stimmt die Angabe der genannten Forscher, daß die lufttrockene Substanz 23%

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges., *33* (1900), *p.* 676.

Wasser erst im Vakuum über Schwefelsäure verliere, mit der Beobachtung bei dem vorliegenden Imid nicht vollkommen überein. Diese Differenz hat jedoch keine Bedeutung, denn auch das aus dem Dicyanhydrochinon dargestellte Imid verlor, wenn es in sehr kleinen Nadeln zur Abscheidung kam, schon ohne Vakuum und Schwefelsäure das Krystallwasser (und zwar nur 20·1%) so vollständig, daß die Probe nachträglich keine Gewichtsabnahme im Vakuum über Schwefelsäure zeigte.

Um noch weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, die für die Ortsbestimmung der Gruppen im Cyangentisinsäuremethylester ausschlaggebend sind, wurde aus dem Cyangentisinsäureester die Dicarbonsäure, deren Anhydrid und das Acetylprodukt des Anhydrids nach demselben Verfahren darzustellen versucht, welches Johannes Thiele und Fritz Günther[1] vom Dicyanhydrochinon zur *p*-Dioxyphtalsäure, zum Dioxyphtalsäureanhydrid und Diacetylanhydrid führte.

p-Dioxyphtalsäure.

Wird Cyangentisinsäuremethylester mit Kalilauge, die aus gleichen Teilen Ätzkali und Wasser hergestellt wurde, 15 Minuten hindurch unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, so erhält man eine braunrote Lösung, die nur mehr schwache alkalische Reaktion der Dämpfe erkennen läßt.

Nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und wiederholtem Ausschütteln mit Essigester hinterbleibt nach fast vollständigem Vertreiben des Essigesters eine schwach bräunlich gefärbte Säure, deren Menge nach dem Absaugen und Trocknen 90% des Ausgangsmaterials beträgt. Zur Reinigung wurde die Säure unter Zusatz von wenig schwefliger Säure in warmem Wasser gelöst, die Lösung von geringen Flocken abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert. Es schieden sich fast weiße Krystallkrusten aus, die von der Mutterlauge getrennt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Sie stellen unter dem Mikroskop säulenförmige Kryställchen dar, die in Wasser leicht löslich sind. Die wässerige Lösung zeigt nur schwach bläuliche Fluoreszenz, wird auf Zu-

[1] Liebig's Annalen, *349* (1906), p. 59 bis 61.

gabe von Kalilauge gelb mit gelber Fluoreszenz und nach längerem Stehen an der Luft rotbraun. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung eine intensiv blauviolette Färbung, die mit einem Tropfen konzentrierter Eisenchloridlösung fast schwarz wird. Mit Bleiacetat fällt ein amorpher Niederschlag aus, der beim Kochen mit Essigsäure krystallinisch wird. Die an der Luft auf Filtrierpapier gelegene Substanz zeigte beim Trocknen bei 100° nahezu keine Gewichtsabnahme.

0·2263 *g* zeigten nach fünfstündigem Trocknen bei 100° eine Gewichtsabnahme von nur 0·0003 *g*.

0·3543 *g* verloren nach fünfstündigem Trocknen nur 0·0006 *g* an Gewicht.

J. Thiele und Fr. Günther fanden hingegen, daß *p*-Dioxyphtalsäure, die sie in Form gelbgrüner Nadeln erhielten, beim Trocknen bei 100° 4·14% Wasser verliert und demnach $^1/_2$ Mol Krystallwasser enthalte.

Die Säure schmilzt bei 219 bis 220° (nach Thiele und Günther bei 213°) unter Aufwallen, vermutlich durch Abspaltung von Wasser.

9·11 *mg* lufttrockene Substanz gaben 16·12 *mg* Kohlendioxyd und 2·72 *mg* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6$
C	48·26	48·48
H	3·34	3·05

Bleisalz. Beim Digerieren der Säure mit aufgeschwemmtem Bleicarbonat bildet sich ein in Wasser fast unlösliches Bleisalz, das beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure in Lösung geht und sich beim Einengen und Erkaltenlassen in Form von glänzenden Krystallblättchen abscheidet. Es hat lufttrocken die Zusammensetzung $C_8H_4O_6Pb+{}^1/_2H_2O$.

0·1170 *g* lufttrockenes Salz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0·0023 *g* Wasser und gaben 0·0859 *g* $PbSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_6Pb+{}^1/_2H_2O$
Pb	50·15	50·25
Krystallwasser	1·97	2·19

Trotz der geringen Unterschiede zwischen diesem Befund und den von J. Thiele und Fr. Günther gefundenen Eigenschaften der *p*-Dioxyphtalsäure ist doch wegen der vollkommenen Übereinstimmung des im folgenden erwähnten Anhydrids und Diacetylanhydrids an der Identität der aus Cyangentisinsäuremethylester und der von den genannten Forschern aus dem Dicyanhydrochinon gewonnenen Dicarbonsäure nicht zu zweifeln.

p-Dioxyphtalsäureanhydrid.

Die nach obigem Verfahren aus Cyangentisinsäuremethylester gewonnene Dioxydicarbonsäure gab beim Erhitzen im Vakuum auf 230 bis 240° ein gelbes krystallinisches Sublimat, dessen Menge 93% der für das Anhydrid theoretisch berechneten betrug. Zur Reinigung wurden die sublimierten Krystalle mit wenig Benzol, worin sie auch in der Wärme schwer löslich waren, ausgekocht, die Lösung abgegossen und der Rückstand in kochendem Nitrobenzol gelöst. Beim Erkalten schieden sich zu Drusen vereinigte, gelbe Krystallnadeln ab, die auf der Saugplatte gesammelt und mit Petroleumäther, endlich mit Äther gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 232 bis 233°.

Die nach mehrstündigem Liegen an der Luft eingewogene Substanz verlor im Vakuum über Schwefelsäure 9·51% Wasser. Die Substanz hat also an der Luft Wasser aufgenommen, das dann im Vakuum über Schwefelsäure wieder vollständig entwich. Es steht dieses Verhalten in Übereinstimmung mit dem des *p*-Dioxyphtalsäureanhydrids aus Dicyanhydrochinon, worüber J. Thiele und Fr. Günther berichten, daß es an der Luft bis zu 13% Wasser aufnimmt (d. i. $1^1/_2$ Mol Krystallwasser) und dabei noch Anhydrid bleibt, da es das aufgenommene Wasser im Exsikkator wieder abgibt, während doch die Säure erst über 200° im Vakuum erhitzt werden muß, um sie in Anhydrid überzuführen.

10·17 *mg* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 19·91 *mg* Kohlendioxyd und 2·20 *mg* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_5$
C	53·39	53·33
H	2·42	2·24

Diacetat des *p*-Dioxyphtalsäureanhydrids.

Zur Überführung in das Acetylprodukt wurde das Anhydrid, wie J. Thiele und Fr. Günther empfehlen, in Essigsäureanhydrid gelöst und eine abgekühlte Mischung gleichen Volumens konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid zugesetzt. Nach 20stündigem Stehen der Mischung bei Zimmertemperatur fiel durch Verdünnen mit Eis das Acetylprodukt in Form von zarten Krystallnadeln aus, deren Menge 86% der für das Diacetylprodukt berechneten betrug. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus einem kochenden Gemisch gleicher Teile Benzol und Petroleumäther zeigte das Produkt einen Schmelzpunkt von 156 bis 156½° (korrigiert mit reinster Salicylsäure, deren Schmelzen daneben beobachtet wurde).

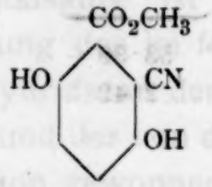
10·76 *mg* gaben 21·40 *mg* Kohlendioxyd und 2·92 *mg* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_2O_5(OC_2H_3)_2$
C	54·24	54·53
H	3·04	3·05

Das aus dem Cyangentisinsäuremethylester bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Imid, die beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge hergestellte Dioxydicarbonsäure, endlich das beim Erwärmen der Säure im Vakuum sublimierende Anhydrid stimmen in ihren Eigenschaften im wesentlichen mit den entsprechenden Derivaten überein, welche Johannes Thiele und Fritz Günther aus dem Dicyanhydrochinon dargestellt haben: noch mehr wird die Identität durch den fast gleichen Schmelzpunkt des Diacetats (J. Thiele und Fr. Günther haben ihn bei 158° beobachtet). gesichert.

Dem bisher noch nicht bekannten Cyangentisinsäuremethylester kommt demnach die folgende Konstitutionsformel zu:



Methylester der 2-Cyan-3, 6-dioxybenzol-1-carbonsäure.

Chinoncarbonsäureäthylester.

Schwieriger als der Methylester der Chinoncarbonsäure läßt sich der Äthylester darstellen, da er nahe bei Zimmertemperatur schmilzt und namentlich im flüssigen Zustand bald eine Zersetzung erleidet. Unter Befolgung des für die Darstellung des Methylesters angegebenen Oxydationsverfahrens mit Silberoxyd konnte ich ihn als gelbroten krystallinischen Rückstand der Benzollösung aus Gentisinsäureäthylester auch mit 80prozentiger Ausbeute darstellen, nur mußte zur Lösung des Gentisinsäureäthylesters statt der beim Methylester erforderlichen zehnfachen Menge des Benzols die 25fache angewendet werden. Nach dem Abdestillieren des Benzols, das ebenfalls unter vermindertem Druck vorgenommen wurde, blieb jedoch trotz stundenlangen Stehens bei Zimmertemperatur im Vakuum ein zähflüssiger Rückstand. Erst nach zwölfstündigem Stehen des luft- und lichtdicht verschlossenen Gefäßes bei 0° krystallisierte der ganze Rückstand. Die im kühlen Raum zwischen Papier abgepreßten Krystalle schmolzen schon bei 15°. Wurden sie aber bald nach der Gewinnung durch Lösen in kochendem Petroleumäther und Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung umkrystallisiert, so zeigten die vom Lösungsmittel getrennten und einige Stunden auf Papier im Vakuumexsikkator gelegenen Krystalle den Schmelzpunkt bei 22°. Die Krystalle bilden gelbrote Blättchen von intensivem Geruch nach Chinon, färben die Haut braun und werden mit der Zeit, selbst bei niederer Temperatur aufbewahrt, allmählich flüssig, wobei eine Zersetzung eintritt, der zufolge ihre vorher vollständige Löslichkeit in warmem Petroläther immer mehr abnimmt.

Die Krystalle wurden deshalb bald nach der Darstellung analysiert.

Von der Substanz, die 4 Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure gelegen war, wobei ein unbedeutender Gewichtsverlust zu bemerken war, gaben 0·1871 *g* Kohlendioxyd 0·4118 *g*, Wasser 0·0751 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_4$
C	60·03	59·98
H	4·49	4·48

Dianilinochinoncarbonsäureäthylester.

Mit Anilin gibt der Chinoncarbonsäureäthylester beim Vermischen ätherischer Lösungen beider sofort eine intensiv rot gefärbte Lösung, aus der sich nach mehrstündigem Stehen im verschlossenen Gefäß braunschwarze Krystalle eines Anilids ausscheiden, das nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Weingeist blau schillernde Krystallnadeln von dunkelroter, nach dem Trocknen fast schwarzer Farbe darstellt, die bei 178 bis 179° schmelzen.

1·22 *mg* Substanz gaben 0·087 *cm*³ trockenen Stickstoff, gemessen bei 16° C. und 719 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_4N_2$
N	7·97	7·74

Zusammenfassung der Resultate.

Durch diese Untersuchung wurde nachgewiesen, daß Ester der Benzochinoncarbonsäure hergestellt werden können und sogar gut krystallisierende Verbindungen sind. Durch das Aufbewahren, namentlich in nicht vor Licht geschützten Gefäßen erleiden sie eine Zersetzung, die beim Äthylester schon nach einigen Tagen, beim Methylester nach Monaten zu bisher noch nicht näher untersuchten Zersetzungsprodukten führt.

Es ist bisher noch nicht gelungen, die freie Benzochinoncarbonsäure, sei es durch direkte Oxydation der Gentisinsäure

oder durch Verseifung der oben beschriebenen Ester, herzustellen.

Aus den Estern konnten Anilide, aus dem Methylester ein Chinhydron und ein Cyangentisinsäuremethylester sowie eine Diacetylverbindung des letzteren hergestellt werden, deren Konstitution bezüglich der Stellung der Substituenten sich durch den Vergleich mit den von Johannes Thiele und J. Meisenheimer, beziehungsweise Johannes Thiele und Fritz Günther aus Dicyanhydrochinon gewonnenen Verbindungen bestimmen ließ.

Viele von den in dieser Arbeit erwähnten Beleganalysen führte ich mit der quantitativen Mikroelementaranalyse von Prof. Fritz Pregl aus, die ich unter seiner gütigen Anleitung in letzterer Zeit eingeübt hatte, dabei bediente ich mich anfänglich in Prof. Pregl's Laboratorium der mikrochemischen Wage von H. F. Kuhlmann mit 20 *g* Maximalbelastung und einer Empfindlichkeit von $\pm 0{\cdot}001$ *mg*, später benützte ich in meinem Laboratorium eine Kuhlmann'sche Wage mit 200 *g* Maximalbelastung, welche bei der Schätzung von Zehnteln der Teilstrichabstände in der Spiegelablesung noch 0·01 *mg* zu wägen ermöglichte, wobei ich ungefähr fünfmal größere Substanzmengen zu den Analysen verwendete.

Über zeitliche Hydrolyse

(II. Mitteilung)

von

Carl L. Wagner.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Universität Prag.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1913.)

Einleitung.

In der ersten Mitteilung (Monatshefte für Chemie, *34*, 95) habe ich die Ansicht ausgesprochen, daß die zeitliche Änderung des elektrischen Leitvermögens verdünnter Salzlösungen, bei denen das eine Hydrolysenprodukt in kolloider Form auftritt, bedingt sein soll durch die Änderung der Dispersität der kolloiden Phase und die damit sich ebenfalls ändernde Adsorption des anderen Hydrolysenproduktes. Wird z. B. eine konzentrierte Ferrichloridlösung verdünnt, so bilden sich durch Hydrolyse kolloides, und zwar hochdisperses Ferrihydroxyd und Salzsäure. Ersteres besitzt zu Beginn eine außerordentlich große Oberflächenentwicklung und adsorbiert daher weitgehend die abgespaltene Salzsäure — Folge davon ein anfänglich geringes elektrisches Leitvermögen. Wenn nun mit der Zeit die Zahl der kolloiden Teilchen, somit auch die Oberfläche der kolloiden Phase abnimmt, so findet damit in gleichem Tempo Abnahme der adsorbierten Säure und Zunahme der freien Säure in der Lösung statt — Folge davon ein allmähliches Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit.

Ich habe nun gezeigt, daß in Übereinstimmung mit dieser Ansicht die zeitliche Hydrolyse durch die Gegenwart eines Schutzkolloids gehemmt, durch Gegenwart fällender Ionen (SO_4'') beschleunigt wird. Ferner habe ich die optische (ultramikroskopische) Untersuchung des Vorganges in Aussicht gestellt.

»Hier sollte sich nämlich durch einfache Teilchenzählung direkt nachweisen lassen, ob die gegebene Erklärung der Erscheinung richtig ist oder nicht. Im ersten Falle müßte sich zeigen, daß anfänglich sehr viele kleine Teilchen vorhanden sind (eventuell nur durch diffuse Aufhellung des Gesichtsfeldes zu konstatierende Amikronen), welche sich im Verlauf der Hydrolyse zu größeren vereinigen, während gleichzeitig ihre Zahl abnimmt. Ist das nicht der Fall, sondern würden sich im Verlauf des Vorganges immer neue Teilchen bilden oder auch bei konstant bleibender Anzahl der Teilchen ihre Größe zunehmen (analog dem Wachsen eines Krystalls), dann wäre die gegebene Erklärung verfehlt.«

Die seither mit dem Ultramikroskop angestellten Beobachtungen bestätigen nun in der Tat die Richtigkeit der gegebenen Erklärung.

Methode.

Mir stand die bekannte Zeiß'sche Dunkelfeldbeleuchtung (Spaltultramikroskop) nach Siedentopf und Zsigmondy zur Verfügung. Als Lichtquelle diente eine selbstregulierende Projektionsbogenlampe, die mit 15 bis 20 Ampère betrieben wurde. Die Lösungen wurden in der mit Trichter und Ablauf versehenen Küvette nach Biltz untersucht. Als Beleuchtungsobjektiv wurde stets das Mikroskopobjektiv *Aa*, als Beobachtungsobjektiv die achromatische Wasserimmersion *D**, als Beobachtungsokular, wo nichts anderes bemerkt, das Huygenssche Okular 4 mit Netzteilung verwendet. Diese bestand aus 6×3 Quadraten, deren Seitenlänge (in Kombination mit Objektiv *D** bei nicht ausgezogenem Tubus) zu $9^2/_3\ \mu$ bestimmt wurde. Die Trommel des Präzisionsspaltknopfes wurde bei allen Beobachtungen auf denselben Teilstrich 2·5 eingestellt. Durch Drehung desselben um 90° wurde bei dieser Stellung die Spaltbreite gleich der Seitenlänge eines Quadrates der Netzteilung,

also ebenfalls gleich $9^2/_3\,\mu$ gefunden. Das ganze, durch die Netzteilung abgegrenzte Volumen ergibt sich somit zu $18 \times (9^2/_3)^3\,\mu^3 = 16259\,\mu^3$ oder rund $163 \cdot 10^{-10}\,cm^3$.

Zur Justierung und scharfen Einstellung wurde eine kolloide Goldlösung verwendet. Die Küvette wurde dann mit destilliertem Wasser so oft ausgespült, bis sich im Gesichtsfeld keine leuchtenden Teilchen mehr zeigten. Dann wurde die zu untersuchende Lösung, welche zeitliche Hydrolyse zeigte, eingegossen. Als solche wurden im Anschluß an meine früheren Leitfähigkeitsversuche Eisenchloridlösungen angewendet, die ich durch geeignetes Verdünnen der äquivalent-normalen Lösung herstellte. Die Zimmertemperatur war, wo nichts anderes bemerkt, gleich der früher für die Leitfähigkeitsuntersuchung gewählten Thermostatentemperatur von 25° C. Bei raschem Arbeiten konnte bereits eine halbe Minute nach der Herstellung der Lösung mit den Beobachtungen im Ultramikroskop begonnen werden.

Versuche mit Eisenchloridlösungen.

Die mit reinen Eisenchloridlösungen ($^1/_{400}$ normal und $^1/_{800}$ normal) angestellten Experimente führten zu keinem Ziel. Diese Lösungen sind sofort nach ihrer Herstellung nahezu farblos, sie werden allmählich gelb, dann dunkler, zum Schlusse zeigen sie die bekannte braune Färbung der Eisenhydroxydsole. Sie bleiben völlig klar. Ihr Leitvermögen steigt mit der Zeit bis zu dem Werte, den die äquivalente Menge Salzsäure besitzt; der Zerfall wird also vollständig. Die während des Prozesses zunehmende Vertiefung des Farbtones läßt auf eine Vergrößerung der Teilchen schließen; wie diese aber vonstatten geht, darüber gibt das Ultramikroskop keine Auskunft. Anfangs ist überhaupt nichts zu sehen, das Gesichtsfeld bleibt völlig dunkel. Nach ungefähr 2000 bis 3000 Minuten, einer Zeit, in welcher die zeitliche Hydrolyse bereits nahezu vollständig abgelaufen, zeigt sich mit dem schwachen Zeiß'schen Okular 1 eine Aufhellung in Form eines grauen Streifens durch das Gesichtsfeld, die mit Okular 4 nur dann schwach bemerkbar war, wenn sich das Auge längere Zeit an die Dunkelheit gewöhnt hat. Von einer Auflösung in einzelne Teilchen ist

keine Spur. Es ergibt sich somit, daß reine Eisenchloridlösungen selbst nach Ablauf der zeitlichen Hydrolyse immer noch außerordentlich hochdisperse Eisenhydroxydsole vorstellen, die nur Amikronen enthalten.[1]

Um in ein Gebiet zu kommen, das ultramikroskopisch auflösbar ist, wurden nunmehr Lösungen von Eisenchlorid unter Zusatz von Sulfation studiert, der ja, wie früher gezeigt wurde, eine Verschärfung des Tempos der zeitlichen Hydrolyse bewirkt. In der Tat bestätigte hier der optische Befund völlig das erwartete Bild. Setzt man nämlich einer verdünnten Eisenchloridlösung von allem Anfang an z. B. Kaliumsulfat zu, so sieht man im Ultramikroskop der Reihe nach folgende Erscheinungen:

Sofort nach dem Eingießen der frisch hergestellten Lösung ist das Gesichtsfeld zunächst völlig dunkel. Nach kürzerer oder längerer Zeit findet Aufhellung statt; ein immer heller werdender Streifen tritt im Gesichtsfeld hervor. Bald löst sich dieser Streifen auf in eine Unzahl sehr kleiner Teilchen mit äußerst lebhafter Brown'scher Bewegung zunächst auf hellem Grunde, später mit zunehmender Auflösung auf dunklem Grunde. Es sind also nach einiger Zeit die Amikronen in Submikronen übergegangen. Ihre zunächst große Zahl vermindert sich im Verlauf der Zeit, die Verminderung der Zahl ist begleitet von einer Zunahme ihrer Größe, indem teils größere Individuen entstehen, teils mehrere kleine Teilchen zu größeren, anfangs aus zwei bis vier, später aus mehr Teilchen bestehenden Komplexen sich zusammenschließen. Die Brown'sche Bewegung wird langsamer und zum Schluß schwimmen nur noch einige träge Inseln im Gesichtsfelde, die Lösung ist ausgeflockt. Dieser ganze Prozeß, welcher also in einer Abnahme der Teilchenzahl zugunsten ihrer Größe besteht, somit von einer Verkleinerung der Oberfläche der dispersen Phase begleitet ist, kann je nach den Konzentrationsverhältnissen, wie aus den folgenden Versuchen I bis VI hervorgeht, in einigen Minuten oder erst nach Stunden völlig ablaufen.

[1] Es ist nicht unmöglich, daß bei Anwendung des zirka zehnmal stärkeren Sonnenlichtes als Lichtquelle doch vielleicht Auflösung stattfindet.

I. So dauert der beschriebene Prozeß bei einer Losung, welche an $FeCl_3$....$^1/_{400}$ und an K_2SO_4....$^1/_{2000}$ äquivalent-normal ist, sehr lange Zeit, wie folgende Tabelle zeigt:

1	Minute:	Gesichtsfeld dunkel.
7	Minuten:	Beginnende diffuse Aufhellung.
30	»	Schwache, aber deutlich sichtbare Aufhellung.
90	»	Starke Aufhellung, vereinzelt kleine Teilchen sichtbar.
200	»	Sehr starke Aufhellung, Auflösung des hellen Streifens im Gesichtsfeld in Submikronen.
Zirka 1000	»	Die in der Küvette (über Nacht) verbliebene Lösung zeigt eine Unzahl vieler kleiner Teilchen mit lebhafter Brownscher Bewegung.

Die Zimmertemperatur betrug bei diesem orientierenden Versuch, der vorzeitig abgebrochen wurde, anfangs 22 bis 23° C. und war über Nacht noch viel tiefer heruntergegangen. Die Hydrolyse war daher nicht soweit fortgeschritten wie bei der Hauptmenge der Lösung, die bei 25° im Thermostaten gehalten wurde. Wurde die Küvette mit dieser Lösung beschickt, so zeigte sich, daß die Zahl der Teilchen eine weit geringere war und schon größere Individuen und Komplexe aufgetreten waren.

II. Die doppelte Menge von Sulfatzusatz (Lösung an $FeCl_3$....$^1/_{400}$- und an K_2SO_4....$^1/_{1000}$ äquivalent-normal) bewirkt, daß sich der Prozeß viel rascher abspielt als im vorigen Versuch:

1	Minute:	Gesichtsfeld dunkel.
2	Minuten:	Beginnende Aufhellung.
6	»	Beginnende Auflösung, bereits die ersten Submikronen sichtbar.
25	»	Sehr viele kleine Teilchen mit lebhafter Brown'scher Bewegung.
60 bis 90	»	Auflösung vollständig, die Teilchen hell auf dunklem Grund.

240 Minuten: Zahl der Teilchen hat abgenommen, die kleineren bewegen sich immer noch sehr lebhaft, daneben sind bereits größere Teilchen und vereinzelt Komplexe sichtbar.
1140 » Die über Nacht in der Küvette verbliebene Lösung ist ausgeflockt.

Die Zimmertemperatur betrug bei diesem Versuch die ersten 4 Stunden 25° und war über Nacht auf 20° gesunken.

III. Noch stärkerer Sulfatzusatz (Lösung an $FeCl_3$ . . $^1/_{400}$-, an K_2SO_4. . . . $^1/_{800}$ äquivalent-normal) bewirkt eine weitere Beschleunigung des Prozesses (Zimmertemperatur 25°).

1 Minute: Gesichtsfeld dunkel.
2 Minuten: Beginnende Aufhellung.
$3^1/_2$ » Beginnende Auflösung.
6 » Das Gesichtsfeld wimmelt von sehr kleinen Teilchen mit lebhafter Bewegung.
10 » Auflösung wird vollständig, Unzahl kleiner Teilchen auf dunklem Grund.
23 » Die Zahl der Teilchen hat abgenommen.
40 » Zahl der Teilchen nimmt weiter ab, schätzungsweise gegen **100** in dem von der Netzteilung abgegrenzten Volumen.
60 » Weitere Abnahme der Teilchenzahl, Auftreten größerer Teilchen.
90 » Zahl der Teilchen gegen **50**.
195 » Zahl der Teilchen **30** bis **20**, darunter bereits trägere Komplexe.
225 » Nur noch einige träge Komplexe im Gesichtsfeld vorhanden (**15** bis **10**). Kurz darauf ist die Lösung vollständig ausgeflockt.

IV. Geringere Eisenchloridkonzentration hat weitere Beschleunigung des Prozesses zur Folge (Lösung an $FeCl_3$ und K_2SO_4. . . . $^1/_{800}$ äquivalent-normal, Zimmertemperatur 25°):

$^1/_2$ Minute: Gesichtsfeld dunkel.
1 » Erste Spur einer Aufhellung.
$1^1/_2$ » Deutliche Aufhellung.

3 Minuten: Auflösung noch nicht vollständig, viele kleine Submikronen.
5 » Auflösung vollständig, Gesichtsfeld erfüllt von einer großen Zahl sehr kleiner Teilchen mit lebhafter Brown'scher Bewegung.
10 » Zahl der Teilchen immer noch sehr groß; über **100**.
15 » Zahl der Teilchen hat abgenommen; schätzungsweise gegen **100**.
22 » **60** bis **80** Teilchen.
30 » **50** bis **60** Teilchen, darunter einige Komplexe.
42 » Höchstens **50** Teilchen, Zahl der Komplexe wächst.
60 » **30** bis **40** Teilchen.
120 » Höchstens **30** Teilchen.
150 » Ungefähr **20** Teilchen, fast nur größere Komplexe.
220 » **10** größere Komplexe, sehr träge Bewegung.

V. Selbe Lösung wie im vorigen Versuch zur Kontrolle (an $FeCl_3$ und K_2SO_4.... je $^1/_{800}$ äquivalent-normal, Zimmertemperatur 25°):

$^1/_2$ Minute: Gesichtsfeld dunkel.
1 » Aufhellung.
2 Minuten: Auflösung in viele kleine Teilchen.
3 » Auflösung wohl vollständig, lebhafte Brown'sche Bewegung der kleinen Teilchen.
10 » Zahl der Teilchen hat bereits abgenommen, aber immer noch über 100.
15 » Schätzungsweise an **100** Teilchen, darunter schon größere.
20 « Gegen **90** Teilchen.
25 » **70** bis **80** Teilchen, noch keine Komplexe.
32 » Höchstens **70** Teilchen, Zahl der größeren wächst.
45 » Ungefähr **50** Teilchen.
70 » Ungefähr **40** Teilchen, bereits vereinzelte Komplexe.

Hier mußte der Versuch abgebrochen werden.

VI. Wird die Eisenchloridkonzentration im Vergleich zum vorigen Versuch auf die Hälfte herabgesetzt (Lösung an $FeCl_3$ ..... $^1/_{1600}$- und an K_2SO_4 ..... $^1/_{800}$ äquivalent-normal, Zimmertemperatur 25°), so spielt sich der Prozeß in 25 Minuten ab.

1	Minute:	Bereits Aufhellung und beginnende Auflösung.
2	Minuten:	Sicher über 100 sehr kleine Teilchen mit lebhafter Bewegung.
3	»	Auflösung wohl vollständig, Zahl der Teilchen gegen 100.
5	»	Teilchenzahl wird kleiner, bereits größere Teilchen sichtbar.
7	»	Gegen 80 Teilchen.
8	»	Noch keine Komplexe sichtbar.
10	»	Gegen 50 Teilchen.
12	»	Auftreten der ersten Komplexe.
13	»	30 bis 40 Teilchen.
15	»	20 bis 30 Teilchen.
17	»	Nicht mehr als 25 Teilchen, die größeren Komplexe zeigen nur träge Bewegung.
18	»	20 Teilchen.
19	»	Zirka 15 Teilchen, fast ausschließlich Komplexe.
21	»	10 bis 12 Teilchen.
25	»	Höchstens 10 Teilchen, nur träge Komplexe.

Da bei den letzten vier Versuchen III bis VI der Prozeß der zeitlichen Hydrolyse im ultramikroskopischen Gebiet langsam genug verlief, daß innerhalb eines gewissen Intervalls eine numerische Schätzung der Teilchenzahl möglich war, so habe ich versucht, die aus der Abnahme der Teilchenzahl folgende allmähliche Verkleinerung der Oberfläche in diesem Gebiet zu berechnen und in Vergleich zu setzen mit der aus den früheren Leitfähigkeitsmessungen bestimmbaren Abnahme der adsorbierten Säure. Macht man in Ermanglung besserer Voraussetzungen die sicher nur in grober Annäherung mögliche Annahme, daß die disperse Phase während der zeitlichen Hydrolyse ihr Volumen nicht ändert und die Teilchen beim Wachsen ihre geometrische Ähnlichkeit wahren (kugelförmige Teilchen

müßten also Kugeln bleiben, würfelförmige Teilchen Würfeln bleiben etc.), so ergibt eine einfache elementare Überlegung die Beziehung

$$O : o = N : \sqrt[3]{N^2 n},$$

wobei O und o die den Teilchenzahlen N und n entsprechenden Oberflächen der dispersen Phase bedeuten. Die Menge der adsorbierten Säure kann wohl, da es sich doch um sehr verdünnte ($^1/_{400}$ bis $^1/_{1600}$ normale) Lösungen handelt, in Anbetracht der ohnehin nicht großen Genauigkeit unbedenklich im Leitfähigkeitsmaß ausgedrückt und gleich der Differenz des jeweiligen und des schließlichen Leitvermögens gesetzt werden. Der genaue Schlußwert war wohl nicht bestimmt worden (der langen Zeit wegen, die zur schließlichen Einstellung des Gleichgewichtes nötig gewesen wäre), er dürfte aber von dem wirklich zuletzt gemessenen Werte als unterer Grenze nicht so viel verschieden sein, als daß dadurch ein grober Fehler in die Rechnung hereinkäme, da in den studierten Fällen das Leitvermögen sich zum Schlusse selbst nach Tagen nur mehr minimal änderte. In den folgenden Tabellen wurde für die Rechnung als Anfangspunkt stets die Zeit angenommen, zu welcher die Zahl der Teilchen sich zu $N = 100$ ergab und die Oberfläche O zu dieser Zeit ebenfalls gleich 100 gesetzt.

Versuch III.

($^1/_{400}$ normales $FeCl_3 + {}^1/_{800}$ normales K_2SO_4.)

Zeit in Minuten t	Zahl der Teilchen n	Oberfläche o_t	Leitvermögen $k_t . 10^{-6}$ *)	Adsorbierte Salzsäure $\bar{k}_t . 10^{-6}$	$\frac{o_{45}}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_{45}}{\bar{k}_t}$
45	100 (= N)	100 (= O)	690	158		
90	50	79·3	730	118	1·26	1·34
190	30—20	67—58·4	765	83	1·49—1·71	1·90
225	15—10	53·1—46·4	770	78	1·88—2·16	2·03
⋮			⋮			
11460			848 (Schluß)			

*) Durch graphische Interpolation aus den Werten II: $k_{25} - k_{H_2O} - k'_{25}$ des Versuches 9 der ersten Mitteilung (Monatsh. *34*, 157) erhalten.

Die Indizes bei den Werten o_t, k_t, $\bar{k}_t$ bedeuten die Zeit, die seit Beginn verstrichen.

Versuch IV.

($^1/_{800}$ normales $FeCl_3$ + $^1/_{800}$ normales K_2SO_4.)

t	n	o_t	$k_t . 10^{-6}$ *)	$\bar{k}_t . 10^{-6}$	$\frac{o_{15}}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_{25}}{\bar{k}_t}$
15	100	100	346	83	—	—
22	80—60	92·8—84·2	355	74	1·08—1·19	1·12
30	60—40	84·2—73·6	362	67	1·19—1·36	1·24
60	40—30	73·6—67·0	377	52	1·36—1·5	1·59
120	30 max.	67 max.	392	37	1·5 max.	2·24
150	20	58·4	394	35	1·71	2·37
220	10	46·4	398	31	2·16	2·68
⋮			⋮			
5730			429 (Schluß)			

*) Entnommen den Werten II: $k_{25} - k_{H_2O} - k'_{25}$ des Versuches 10 der ersten Mitteilung (Monatsh. *34*, 143).

Versuch V.

($^1/_{800}$ normales $FeCl_3$ + $^1/_{800}$ normales K_2SO_4, Kontrolle.)

t	n	o_t	$k_t . 10^{-6}$ *)	$\bar{k}_t . 10^{-6}$	$\frac{o_{15}}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_{15}}{\bar{k}_t}$
15	100	100	346	83	—	—
20	90	96·5	354	75	1·04	1·11
25	80	92·8	358	71	1·08	1·17
32	70	88·7	362	67	1·13	1·24
45	50	79·3	370	59	1·26	1·41
70	40	73·6	381	48	1·36	1·73
⋮			⋮			
5730			429 (Schluß)			

*) Vergleiche vorigen Versuch.

Versuch VI.

($^1/_{1600}$ normales $FeCl_3$ + $^1/_{800}$ normales K_2SO_4.)

t	n	o_t	$k_t . 10^{-6}$ *)	$\bar{k}_t . 10^{-6}$	$\frac{o_3}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_3}{\bar{k}_t}$
3	100	100	169·9	41·3	—	—
7	80	92·8	177·5	33·7	1·08	1·23
10	50	79·3	180·8	30·4	1·26	1·36
13	40—30	73·6—67·0	183·7	27·5	1·36—1·49	1·50
15	30 max.	67 max.	185·1	26·1	1·49	1·58
17	25	63	185·8	25·4	1·59	1·63
18	20	58·4	—	—	1·71	—
19	15	53·1	187·2	24·0	1·88	1·72
21	12	49·3	188·4	22·8	2·03	1·76
25	10	46·4	190·2	21·0	2·16	1·97
⋮			⋮			
5700			211·2 (Schluß)			

*) Direkt durch einen Parallelversuch in analoger Weise bestimmt wie bei den übrigen Lösungen; es betrug k_{H_2O} . . . . 0·0000017, k'_{25} (das K_2SO_4 allein) . . . . 0·0001827.

Die Übereinstimmung der beiden letzten Kolonnen in diesen vier Tabellen muß als sehr befriedigend angesehen werden, wenn man einerseits die Unsicherheit der für die Rechnung gemachten Voraussetzungen, andrerseits die Schwierigkeit bei der Teilchenzählung und die nur angenäherte Bestimmung des Schlußwertes der Leitfähigkeit in Betracht zieht. So ist insbesondere die Zeit von 5730 Minuten bei Versuch IV und V sicher viel zu kurz, als daß das dabei gefundene Leitvermögen von $429 . 10^{-6}$ schon den Schlußwert für eingetretenes Gleichgewicht vorstellen könnte, da bei dem hierfür in Betracht kommenden Leitfähigkeitsversuch 10 der ersten Mitteilung (*34*, 157) in Analogie mit den andern ähnlichen Versuchen noch ein Ansteigen des Endwertes um wenigstens eine Einheit der fünften Dezimale vorauszusehen ist. In der Tat findet man für einen nur um 2% höheren Wert der Gesamtleitfähigkeit, nämlich $k_{25} - k_{H_2O} = 626$ statt $612 . 10^{-6}$, also $k_{25} - k_{H_2O} - k'_{25} = 443$ statt $429 . 10^{-6}$ eine viel bessere Übereinstimmung zwischen den Verhältnissen $\frac{o_{15}}{o_t}$ und $\frac{\bar{k}_{15}}{k_t}$, wie folgende Übersicht zeigt:

Versuch 4.

$\bar{k}_t . 10^{-6}$	$\frac{o_{15}}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_{15}}{\bar{k}_t}$
97	—	—
88	1·08—1·19	1·10
81	1·19—1·36	1·20
66	1·36—1·5	1·47
51	1·5 max.	1·90
49	1·71	1·98
45	2·16	2·16

Versuch 5.

$\bar{k}_t . 10^{-6}$	$\frac{o_{15}}{o_t}$	$\frac{\bar{k}_{15}}{\bar{k}_t}$
97	—	—
89	1·04	1·09
85	1·08	1·14
81	1·13	1·20
73	1·26	1·33
62	1·36	1·56

Versuche mit Zirkonnitratlösungen.

Im Anschluß an diese mit Eisenchlorid angestellten Experimente möchte ich bemerken, daß auch die Lösungen eines anderen Salzes, nämlich des Zirkonnitrates[1] im Ultramikroskop qualitativ genau dieselben Erscheinungen zeigen wie die des Eisenchlorids. Auch hier bleiben reine verdünnte Lösungen trotz weit fortschreitender zeitlicher Hydrolyse so hoch dispers, daß im Ultramikroskop nur mehr oder minder starke Aufhellung des Gesichtsfeldes, aber keine Auflösung stattfindet, während Lösungen mit Sulfatzusatz nach kürzerer oder längerer Zeit aufgelöst werden und im Verlauf der zeitlichen Hydrolyse eine fortschreitende Abnahme der anfangs großen Teilchenzahl unter gleichzeitigem Größerwerden derselben zeigen. Die zahlenmäßige Auswertung der Beobachtungen unterblieb wegen der Unsicherheit in der Bestimmung des Schlußwertes des elektrischen Leitvermögens. Ich teile im folgenden die Leitfähigkeitsmessungen an einigen studierten Lösungen mit, welche in analoger Weise wie beim Eisenchlorid durch Verdünnung einer $^1/_1$ äquivalent-normalen $Zr(NO_3)_4$-Lösung erhalten worden waren. Diese wurde in der Weise hergestellt, daß aus einer bestimmten Menge einer aus Zirkonnitrat (Kahlbaum) bereiteten, klaren, konzentrierten Lösung von bekanntem Gehalt an Zirkon das Hydroxyd mit Ammoniak gefällt, gewaschen und in der berech-

[1] Daß Zirkonsalze zeitliche Hydrolyse zeigen, hat, wie ich glaube, als erster Ruer am Zikonsulfat konstatiert (Zeitschr. f. anorg. Chem., *46*, p. 455).

neten Menge Salpetersäure gelöst wurde. Die Lösung erfolgte glatt ohne zurückbleibende Trübung und eine quantitative Bestimmung als ZrO_2 — dieses, als nicht durch andere Erden in größerer Menge verunreinigt, vorausgesetzt — ergab 0·999 statt 1·000.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

1000 μ . . . . die Äquivalentkonzentration $\left(\frac{Zr(NO_3)_4}{4}\right)$ pro Liter,
t . . . . . die Zeit in Minuten,
k_{25} . . . . . das spezifische Leitvermögen bei 25°,
k_{H_2O} . . . . . das in Abzug gebrachte Leitvermögen des Wassers,
$\lambda_{\frac{1}{1000\eta}}$ . . . . . das Äquivalentleitvermögen.

Versuch 1: $1000\,\eta = {}^1/_{4000}$. $k_{H_2O} = 1{\cdot}4 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$k_{25} - k_{H_2O}$	λ_{4000}
1	0·0000861	344½
2	876	350½
3	885	354
4	891	356½
5	897	359
7	906	362½
10	918	367
15	929	371½
20	935	374
30	942	377
50	952	381
100	963	385
500	979	391½
1460	986	394½
3000	988	395
4400	991	396½
6060	992	397
10430		

Versuch 2: $1000\,\eta = {}^1/_{1600}$. $k_{H_2O} = 1{\cdot}4 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$k_{25} - k_{H_2O}$	λ_{1600}
1	0·0002013	322·1
2	2042	326·7
3	2055	328·8
4	2063	330·1
5	2071	331·4
7	2084	333·4
10	2098	335·7
15	2117	338·7
20	2136	341·0
30	2153	344·5
50	2183	349·3
100	2211	353·8
500	2291	366·6
1410	2346	375·4
3000	2365	378·4
4400	2370	379·2
6000	2377	380·3
10380	2382	381·1
14360	2384	381·4

Versuch 3: $1000\,\eta = {}^1/_{800}$. $k_{H_2O} = 1{\cdot}4 \times 10_^{6}$.

t (Minuten)	$k_{25} - k_{H_2O}$	λ_{800}
1	0·0003950	316·0
2	3966	317·3
3	3977	318·2
4	3988	319·0
5	4000	320·0
7	4019	321·5
10	4040	323·2
15	4070	325·6
20	4091	327·3
30	4120	329·6
50	4151	332·1
100	4189	335·2
300	4276	342·1
1095	4486	358·9
2600	4577	366·2
4000	4610	368·8
5700	4643	371·4
10065	4656	372·5
14050	4664	373·1

Versuch 4: $1000\,\eta = {}^1/_{400}$. $k_{H_2O} = 1{\cdot}4 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$k_{25} - k_{H_2O}$	λ_{400}
1	0·000768	307·2
2	7711	308·4
3	7732	309·3
4	7747	309·9
5	7762	310·5
7	7786	311·4
10	7815	312·6
15	7858	314·3
20	7890	315·6
30	7934	317·4
50	7982	319·3
100	8019	320·8
200	8042	321·7
1035	8262	330·5
2600	8520	340·8
4000	8641	345·6
5760	8747	349·9
10020	8859	354·4
13980	8917	356·7
23010	8979	359·2
29880	9076	362·7

Versuch 5: $1000\,\eta = {}^1/_{200}$.
$k_{H_2O} = 1{\cdot}7 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	$k_{25} - k_{H_2O}$	λ_{200}
1	0·001479	295·8
2	1487	297·3
3	1490	298·0
4	1492	298·3
5	1493	298·6
7	1495	299·0
10	1499	299·8
15	1504	300·8
20	1506	301·2
30	1510	302·9
60	1519	303·8
250	1536	307·2
1780	1559	311·8
5840	1595	319·0
25830	1647	329·4

Bemerkungen zu Versuch 1 bis 5 (Fig. 1). Ohne Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers erhöhen sich die Werte für λ_{4000} um 5·6, λ_{1600} um 2·2, λ_{800} um 1·1, λ_{400} um 0·6,

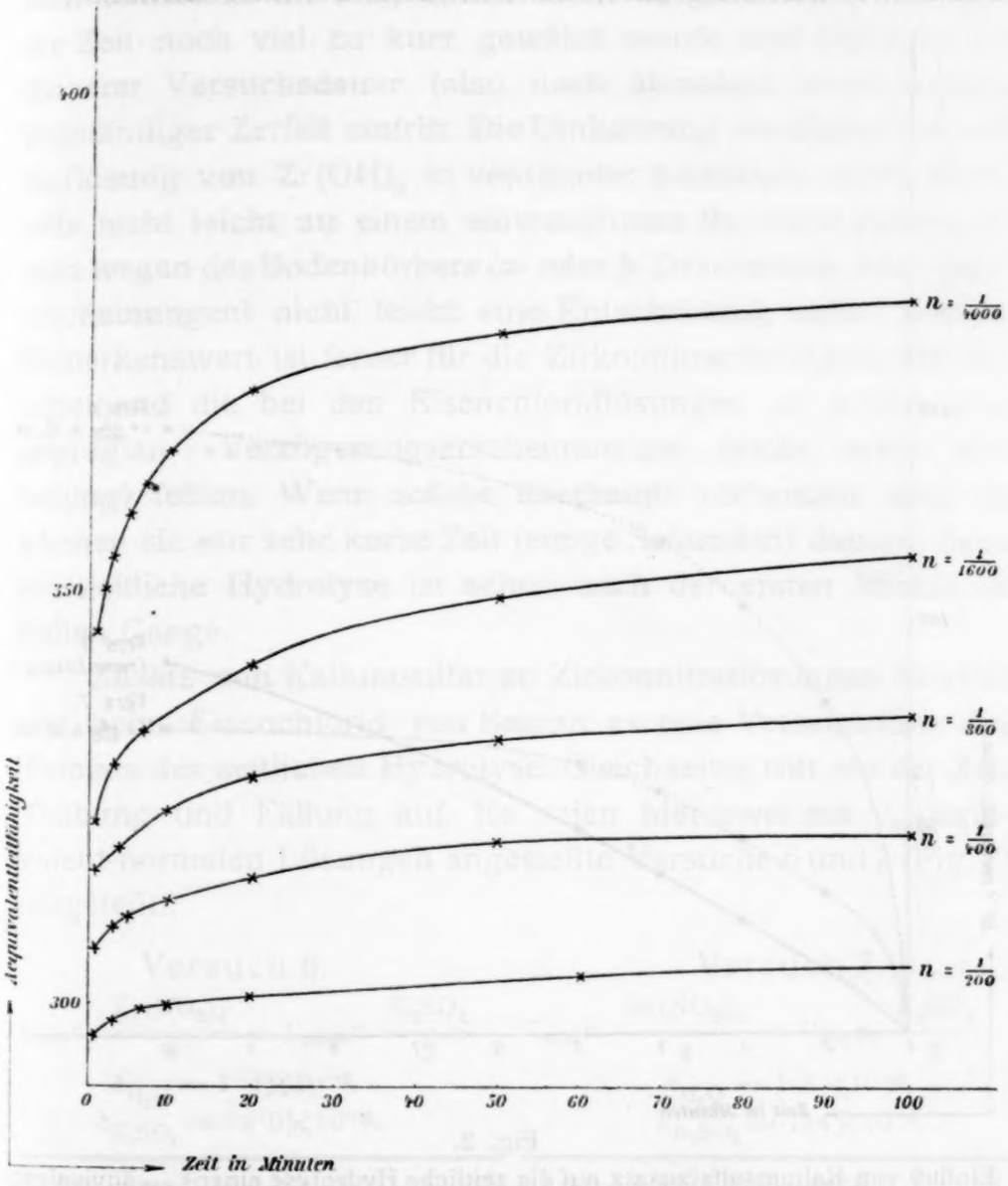


Fig. 1.

Äquivalentleitfähigkeiten verdünnter Zirkonnitratlösungen zu Beginn der zeitlichen Hydrolyse

(n = Äquivalente $\frac{Zr(NO_3)_4}{4}$ pro Liter).

λ_{200} um 0·3. Die studierten Lösungen bleiben wasserhell und wie die ihnen entsprechenden Eisenchloridlösungen völlig klar und ohne jede Trübung. Sie zeigen im Ultramikroskop das

oben beschriebene Verhalten, geben aber schön den Tyndalleffekt. Während jedoch die Eisenchloridlösungen bis zur Konzentration $^1/_{200}$ herunter vollständig in Eisenhydroxyd und Salzsäure zerfallen sind, scheint dies bei den Zirkonnitrat-

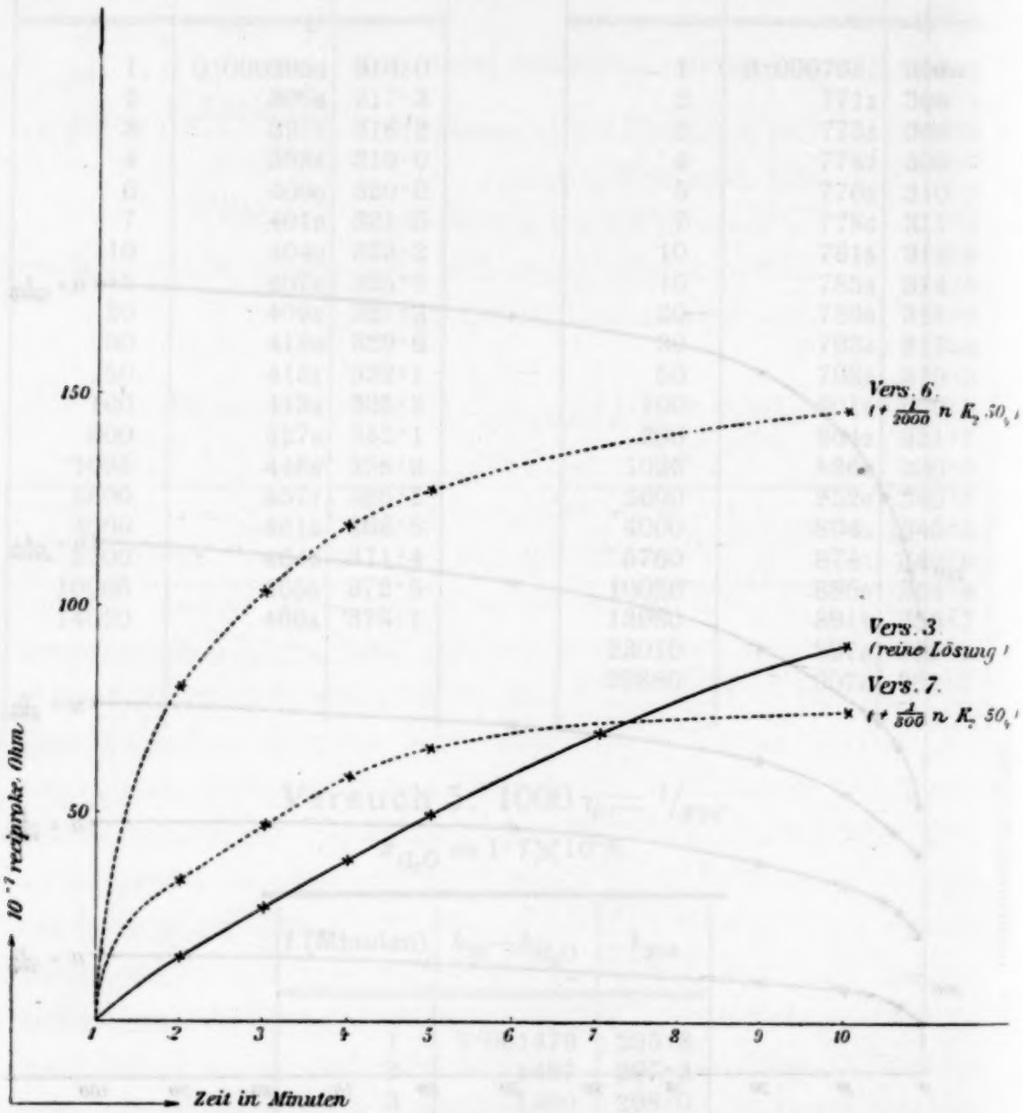


Fig. 2.

Einfluß von Kaliumsulfatzusatz auf die zeitliche Hydrolyse einer $^1/_{800}$ äquivalentnormalen Zirkonnitratlösung; Zunahme des spezifischen Leitvermögens vom Schluß der ersten Minute an.

lösungen nicht der Fall zu sein. Nur die $^1/_{4000}$ äquivalentnormale Lösung weist zum Schluß die Leitfähigkeit der äquivalenten Menge Salzsäure auf, die übrigen bleiben hinter diesem Werte umso erheblicher zurück, je konzentrierter sie sind. Der naheliegende Grund ist wohl der, daß bei den letzteren das hydrolytische Gleichgewicht: Salz + Wasser $\rightleftarrows$ Base + Säure mit

zunehmender Konzentration bereits merkbar nach links rückt entsprechend der stärkeren Basizität des Zirkons gegenüber der des Eisens. Aber sicher kann man das nicht behaupten, weil immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß die Zeit noch viel zu kurz gewählt wurde und daß bei noch längerer Versuchsdauer (also nach Monaten) doch nahezu vollständiger Zerfall eintritt. Die Umkehrung des Experimentes, Auflösung von $Zr(OH)_4$ in verdünnter Salzsäure, dürfte ebenfalls nicht leicht zu einem einwandfreien Resultate führen, da man wegen des Bodenkörpers (α- oder β-Zirkonsäure, Alterungserscheinungen) nicht leicht eine Entscheidung treffen könnte. Bemerkenswert ist ferner für die Zirkonnitratlösungen, daß anscheinend die bei den Eisenchloridlösungen so schön ausgeprägten »Verzögerungserscheinungen« (siehe erste Mitteilung) fehlen. Wenn solche überhaupt vorhanden sind, so können sie nur sehr kurze Zeit (einige Sekunden) dauern, denn die zeitliche Hydrolyse ist schon nach der ersten Minute im vollen Gange.

Zusatz von Kaliumsulfat zu Zirkonnitratlösungen bewirkt wie beim Eisenchlorid von Beginn an eine Verschärfung des Tempos der zeitlichen Hydrolyse. Gleichzeitig tritt mit der Zeit Trübung und Fällung auf. Es seien hier zwei mit $^1/_{800}$ äquivalent-normalen Lösungen angestellte Versuche 6 und 7 (Fig. 2) mitgeteilt.

Versuch 6.

$^1/_{800}$ n. $\frac{Zr(NO_3)_4}{4} + {}^1/_{2000}$ n. $\frac{K_2SO_4}{2}$.

$k_{H_2O} = 1 \cdot 4 \times 10^{-6}$.

$k_{K_2SO_4} = 74 \cdot 0 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	k (Gesamtleitv.) $-k_{H_2O}$
1	0·0004432
2	4513
3	4536
4	4551
5	4559
10	4577
20	4590
50	4600
7470	4604
14400	4628

Versuch 7.

$^1/_{800}$ n. $\frac{Zr(NO_3)_4}{4} + {}^1/_{800}$ n. $\frac{K_2SO_4}{2}$.

$k_{H_2O} = 1 \cdot 4 \times 10^{-6}$.

$k_{K_2SO_4} = 184 \times 10^{-6}$.

t (Minuten)	k (Gesamtleitv.) $-k_{H_2O}$
1	0·0005461
2	5495
3	5508
4	5520
5	5526
10	5535
50	5554
120	5561
7560	5573
14400	5589

Wie man aus den beiden Tabellen oder besser aus Fig. 2 ersieht, verlauft die zeitliche Hydrolyse in rascherem Tempo, und zwar bei dem kleineren Sulfatzusatz noch zum großen Teil in dem dem Experiment zugänglichen Zeitgebiet, während sie bei dem stärkeren Sulfatzusatz bereits in der ersten Minute zum größten Teil abgelaufen ist, so daß nunmehr das Endstück der Leitfähigkeitskurve zur Messung kommt. Lösung 6 bleibt in den ersten 3 Stunden völlig klar, beginnt dann schwach zu opaleszieren und ist erst nach 24 bis 48 Stunden ausgeflockt, während Lösung 7 bereits nach wenigen Minuten sich milchig trübt und noch am ersten Tage Niederschlagsbildung zeigt.

Zusammenfassung.

1. Die Verfolgung der zeitlichen Hydrolyse von Eisenchloridlösungen im Ultramikroskop liefert eine Bestätigung der in der ersten Mitteilung ausgesprochenen und in der Einleitung zu dieser zweiten Mitteilung kurz rekapitulierten Ansicht über das Wesen dieses Prozesses.

2. Die ebenfalls zeitliche Hydrolyse aufweisenden Zirkonnitratlösungen verhalten sich, was Leitfähigkeit, Empfindlichkeit gegen Sulfatzusatz und optisches Verhalten anlangt, den Eisenchloridlösungen analog.

Über eine neuartige, durch die Wasserstoffflamme hervorgerufene Lumineszenz an Erdalkali-, besonders Calciumpräparaten, welche Wismut oder Mangan enthalten, sowie über den Nachweis von Spuren der letzteren

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Als ich mich vor mehreren Jahren damit beschäftigte, eine möglichst farblose Wasserstoffflamme, die für einen Vorlesungsversuch dienen sollte, zu erzielen, fielen mir Leuchterscheinungen auf, die sich bei wiederholter Berührung der Wasserstoffflamme mit Kreide auf der letzteren einstellten. Die Farbe der Lumineszenz war etwa bläulichgrün.

Bei Anwendung von Kalkspat an Stelle der Kreide leuchtete das Präparat meist gelblich.

Dieses Phänomen ist nicht von der Art wie die Blaufärbung der Wasserstoffflamme, die beim Auftreffen derselben auf die verschiedensten Gegenstände wahrzunehmen ist und die von Schwefelspuren herrühren soll.[1] Die beobachtete Lumineszenzerscheinung tritt lediglich nur auf dem Präparat auf, ohne daß dabei die Flamme gefärbt werden würde. Bei dieser Gelegenheit sei mir gestattet, noch eine andere Eigenschaft der Wasserstoffflamme zu erwähnen, die ich bei den

[1] Salet, Compt. rend., *68*, p. 404; *73*, p. 559, 742, 862, 1056.

erwähnten Versuchen auffand: ihre starke Reduktionswirkung auf die Lösungen vieler Salze. Von den in dieser Richtung ausgeführten Versuchen führe ich nur die folgenden an. Wenn man mittels der Wasserstoffflamme eine verdünnte Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff[1] eine Weile bespült, so färbt sich die Lösung zunächst in den obersten Schichten und später durch die ganze Masse purpurrot. Durch Umrühren wird der Vorgang natürlich beschleunigt. Es liegt also hier eine Reduktionswirkung vor, welche man durch gewöhnlichen Wasserstoff in der gleichen Zeit nicht erzielen kann. Das Gold wird hiebei in kolloidem Zustand abgeschieden und diese kolloide Goldlösung ist neben der durch durch Kohlenoxyd erhaltenen[2] unter den auf chemischem Wege erzielbaren kolloiden Metallösungen wohl als eine der reinsten zu bezeichnen. Außer der Goldlösung werden zahlreiche andere Salzlösungen von der Wasserstoffflamme reduziert. So wird eine Silbernitratlösung gelb, eine Palladiumchlorürlösung schwarz, eine Platinsalzlösung braun. Eine Lösung von molybdänsaurem Ammon wird alsbald dunkelblau usf. Das Nähere über diese Versuche soll in einer besonderen Mitteilung auseinandergesetzt werden.

Auf die Lumineszenzerscheinung zurückkommend, muß ich bemerken, daß dieselbe nicht sogleich, sondern erst nach wiederholtem langsamen Durchziehen des Präparates durch die Wasserstoffflamme auftrat. War jenes auf diese Art lumineszenzfähig gemacht, so konnte man die Erscheinung stets sofort und beliebig oft hervorrufen. Allem Anschein nach wird wenigstens ein Teil des Calciumsalzes durch die Hitze zunächst ins Oxyd verwandelt. Ob dabei auch ein Reduktionsvorgang eine Rolle spielt, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. An einem auf der Nernst'schen Mikrowage austarierten Stück Calciumoxyd konnte selbst nach langer Behandlung mit brennendem Wasserstoff keine Gewichtsänderung beobachtet werden, was dafür sprechen würde, daß keine nennenswerte Reduktion stattgefunden. Die Lumineszenz

[1] Vgl. Emich und Donau, Monatshefte, XXVIII, p. 825 bis 830; (1907).

[2] Donau, Monatshefte, XXVI, p. 525 bis 530; (1905).

ist nur kurze Zeit wahrnehmbar, da sie durch die bald eintretende Rot- und Gelbglut des Kalkes verdeckt wird.

Infolge Zeitmangels konnte ich der beschriebenen Erscheinung nicht sogleich nachgehen, sondern kam nur ab und zu durch einen oder den andern kleinen Versuch darauf zurück. Da ich die Ursache der Lumineszenz zunächst einer Verunreinigung des Wasserstoffes zuschrieb, wiederholte ich die Versuche mit sorgfältig (auch durch flüssige Luft) gereinigtem und nach verschiedenen Methoden hergestelltem Wasserstoff. Aber das Aufleuchten blieb nicht aus. Es lag nun die Vermutung nahe, daß Verunreinigungen des Kalkes Ursache der beobachteten Erscheinung seien, wie ja solche auch bei andern ähnlichen Prozessen, z. B. beim Nachleuchten der sogenannten Leuchtsteine oder beim Bestrahlen von Stoffen mit ultraviolettem Licht eine wesentliche Rolle spielen.

Es wurden daher viele künstlich dargestellte Kalksalze sowie Calciummineralien untersucht und es zeigte sich, daß sich die verschiedenen Präparate beim Behandeln mit der Wasserstoffflamme ungleich verhielten. Calciumphosphate und Chlorcalcium lumineszierten in der Wasserstoffflamme nicht; Calciumnitrat, welches beim Auftreffen der Flamme sehr hell bläulichweiß aufleuchtet, zeigte ein schwaches und nur kurz andauerndes Nachleuchten.

Durch die Anwendung möglichst reiner Präparate gelang es, die Eigenschaft zu lumineszieren fast ganz zum Verschwinden zu bringen.

Als ich nun einer für sich nur schwach lumineszierenden Calciumverbindung und zwar Calciumcarbonat, -sulphat, -nitrat oder -fluorid eine Spur einer Wismutsalzes, z. B. Wismutnitrat beibrachte und sodann wie oben angegeben verfuhr, trat eine prachtvolle, cyanblaue Lumineszenz auf, die selbst nach kräftigem Ausglühen der Probe beliebig oft und in anscheinend unveränderlicher Stärke bei jedesmaligem Bestreichen mit der Wasserstoffflamme hervorgebracht werden konnte. Hierin liegt eine merkwürdige Übereinstimmung mit den »Leuchtsteinen« oder Erdalkaliphosphoren, die, wenn sie als Schwermetallzusatz kleine Wismutmengen enthalten, auch mit blauer Farbe nachleuchten.

Als an Stelle des Wismutsalzes dem Kalkpräparat Spuren eines Mangansalzes hinzugefügt wurden, war die Farbe der Lumineszenz sattgelb. Eine ähnliche, aber viel schwächere Leuchterscheinung habe ich bei vielen Calciten und andern Calciummineralien beobachtet. Anscheinend waren diese Stoffe mit Spuren von Mangan verunreinigt. Auch in diesem Falle liegt eine Analogie mit den Phosphoren vor, indem viele von ihnen gelb nachleuchten, wenn man bei ihrer Darstellung kleine Manganmengen als Zusatz verwendet.

Strontium- und Bariumpräparate zeigen ein ähnliches Lumineszenzvermögen, aber in weit schwächerem Grade als die Verbindungen des Calciums.

Da nach Crookes[1] Calcit im Vakuum unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen rot (wie glühend) oder Calciumoxyd orangerot leuchtet, ferner nach Becquerel[2] mit Mangan verunreinigter Kalkspat unter den gleichen Bedingungen gelb leuchtet, so ist die Vermutung gerechtfertigt, daß es sich auch bei den vorstehend beschriebenen Erscheinungen um eine Wirkung einer besonderen Strahlengattung handelt. Versuche, die Lumineszenz mittels einer Spiritus-, Benzin- oder Kohlenoxydflamme hervorzurufen, mißlangen.

Die eben ausgesprochene Vermutung, daß das beschriebene Lumineszenzphänomen durch besondere Strahlen bewirkt und die vorhin erwähnte Analogie mit den Leuchtsteinen läßt die Vorstellung aufkommen, daß auch bei den Phosphoren ähnliche Strahlenarten im Spiele sind. Da ich infolge Mangels an Zeit an einer systematischen Verfolgung der noch offenen Fragen verhindert war, mußte ich mich damit begnügen, die oben beschriebenen Leuchterscheinungen auf ihre Verwertbarkeit zum mikrochemischen Nachweis von Wismut und Mangan zu untersuchen.

Nachweis des Wismuts.

Der zur Anwendung gelangende Wasserstoff kann z. B. einem Kipp'schen Apparat entnommen werden. Eine besondere

[1] Proc. Roy. Soc. *32*, p. 208; 1881.

[2] Comptes rend. *103*, p. 1098, *106*, p. 1386.

Reinigung ist in der Regel unnötig. Es ist jedoch zweckmäßig, eine mit Schwefelsäure oder Wasser beschickte Waschflasche einzuschalten. Die Flamme soll möglichst wenig gefärbt sein Man läßt sie aus einem Porzellan-, Quarz- oder Platinröhrchen brennen; sie soll nicht länger als etwa $^1/_2$ Zentimeter sein. Das zur Reaktion gebrauchte Calciumpräparat kann in verschiedener Form verwendet werden. Man rührt z. B. möglichst reines Calciumkarbonat mit Wasser zu einem dünnen Brei an und entnimmt dann kleine Mengen davon mittels einer Platinöse, eines am Ende etwas plattgeschlagenen Platindrahtes, eines Wedekind'schen Magnesiastäbchens oder auch eines schmalen Glimmerstreifchens. Die Reaktion kann nun in folgender Weise ausgeführt werden:

Man glüht zunächst die aufgenommene Kalkverbindung in der Flamme schwach aus, bringt dann mittels einer zweiten Öse die wismuthaltige Lösung hinzu und glüht nochmals schwach aus. Legt man nun nach dem Abkühlen das Präparat wiederholt kurze Zeit an den unteren Flammenrand an, so ist im Augenblick des Auftreffens der Flamme die schon oben beschriebene cyanblaue Lumineszenz zu bemerken. In dem Maße, als der Kalk zu glühen anfängt, verschwindet natürlich die Phosphoreszenz, da sie von der Gelbglut verdeckt wird.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist eine hervorragende. Bei Anwendung einer mit Salpetersäure angesäuerten Wismutnitratlösung von ungefähr 0·00001% Wismutgehalt konnte das Auftreten der blauen Lumineszenz noch sicher beobachtet werden. Somit beträgt die kleinste nachweisbare Menge, wenn man die Reaktion mit 1 Milligramm dieser äußerst verdünnten Lösung ausführt, ein Zehnmilliontel Milligramm Wismut. Bei diesen großen Verdünnungen ist wegen der nicht mehr intensiven Leuchterscheinung ein dunkler Beobachtungsraum und die Ausführung eines Parallelversuches angezeigt. Es wird etwa so angestellt, daß man in eine weitere, in einer Öse befindliche und vorher schwach ausgeglühte Kalkprobe ein Tröpfchen Wasser bringt, gleichfalls mit der Wasserstoffflamme behandelt und hierauf mit dem ersten Präparat vergleicht. Es ist zweckmäßig, die beiden Ösen oder Platindrähte, mittels welchen die Reaktion vorgenommen wird, neben-

einander in einen Glasstab einzuschmelzen und die Ösen, beziehungsweise Drahtenden einander möglichst zu nähern.

Einfluß fremder Stoffe auf die Reaktion.

Durch die Anwesenheit fremder Stoffe, wie der Nitrate von Quecksilber, Kadmium, Silber, Blei, Kupfer wird die Reaktion nicht beeinflußt. Bei Anwesenheit von Mangan geht die Lumineszenz bei steigendem Mangangehalt in Bläulichweiß über, bis bei großem Manganüberschuß nur mehr die durch das Mangan hervorgerufene gelbe Lumineszenz sichtbar ist. Durch Zuhilfenahme eines nicht allzudicken Kobaltglases kann man jedoch selbst bei großen Manganmengen noch die kleinsten Mengen Wismut erkennen. Die Beobachtung der Lumineszenzerscheinung durch ein Kobaltglas ist überhaupt auch dann angezeigt, wenn Stoffe zugegen sind, die eine Flammenfärbung geben, durch welche die blaue Phosphoreszenz verdeckt werden könnte. Natürlich erscheint dabei die blaue, vom Wismut herrührende Lumineszenz im ersten Augenblick des Durchfahrens des Präparates durch die Flamme oder Anlegens an den untern Flammenrand. Sobald letzteres durch längeres Verweilen in der Flamme zum Glühen kommt, sieht man selbstverständlich das durchgelassene Blau. Ein Vergleichsversuch mit einer wismutfreien Flüssigkeit wird in zweifelhaften Fällen entscheiden. Es ist anzunehmen, daß auch die übrigen, nicht in den Bereich der Untersuchung gezogenen Stoffe das Eintreten der Leuchterscheinung nicht wesentlich beeinträchtigen.

Nachweis des Mangans.

Für den Nachweis des Mangans gilt im allgemeinen das beim Wismut Gesagte. Die vom Mangan verursachte Lumineszenz ist von sattgelber Farbe. Die Reaktion ist weniger empfindlich als die auf Wismut; die geringste noch nachweisbare Menge beträgt 0·001 μg, d. i. ein Milliontel Milligramm.

Bei der Prüfung auf Mangan wählt man statt des Calciumcarbonats, welches, wahrscheinlich infolge einer Verunreinigung mit Mangan selbst eine gelbliche Lumineszenz zeigt, Calciumsulfat. Um ein gut brauchbares Präparat zu erhalten, füllt man

eine reine Calciumnitratlösung mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag gut aus und bewahrt ihn feucht auf. Das Calciumsulfat zeigt für sich eine schwach bläulichweiße oder grünliche Lumineszenz, die jedoch das Eintreten der Manganreaktion nicht behindert. Man wird sich also zum Nachweis des Wismuts des Calciumcarbonats oder -oxyds, bei der Manganreaktion des Calciumsulfates bedienen.

Die Anwesenheit fremder Stoffe ist, soweit diese bis jetzt in Betracht gezogen wurden, auf das Eintreten der gelben Phosphoreszenz von keinem Einfluß. So trat sie z. B. bei Gegenwart von Blei-, Quecksilber-, Silber-, Kadmium-, Eisen-, Kobalt-, Aluminium- und Kaliumnitrat ein. Voraussichtlich werden sich auch die meisten andern Stoffe indifferent verhalten.

Zum Nachweis des Formaldehyds mit *p*-Nitrophenylhydrazin

von

Ernst Zerner.

(Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Als ich mich im Zuge einer anderen Arbeit zum Nachweise kleiner Mengen Formaldehyds des vom Bamberger[1] hiezu empfohlenen *p*-Nitrophenylhydrazins bedienen wollte, suchte ich naturgemäß mir in erster Linie ein Vergleichspräparat aus Formaldehyd und dem Hydrazin herzustellen. Ich erhielt jedoch zunächst bei zwei oder drei Versuchen nicht den Bamberger'schen, sondern einen anderen gleich diesem gelben und schwer löslichen Körper, der sich jedoch in vieler Hinsicht, speziell im wesentlich höheren Schmelzpunkt von ihm unterscheidet. In der Meinung, daß die Schuld an dem abweichenden Befunde auf das verwendete *p*-Nitrophenylhydrazin (käufliches Kahlbaum'sches Präparat) zurückzuführen sein könnte, stellte ich das gleichfalls von Bamberger beschriebene Nitrophenylhydrazon des Acetons[2] her und erhielt den gleichen Körper wie dieser Autor (Schmelzpunkt 148°, Bamberger 148 bis 148·5°). Da schließlich bei einem neuerlichen Versuch, ausgeführt mit dem gleichen Nitrophenylhydrazin, doch das Bamberger'sche Präparat erhalten wurde, so mußte zweifelsohne die Entstehung der anderen Substanz an den verschiedenen Reaktionsbedingungen gelegen sein und es gelang mir, durch eine Reihe nebeneinander angestellter Versuche herauszufinden, unter welchen Bedingungen sich die eine und die andere Substanz bildet.

---

[1] B., *32*, 1807 (1899).

[2] Bamberger und Sternitzky, B., *26*, 1306 (1893).

Arbeitet man nämlich bei mäßiger (Zimmer-) Temperatur und verwendet man keinen großen Überschuß an Formaldehyd, so erhält man glatt das von Bamberger beschriebene Nitrophenylhydrazon des Formaldehyds in prachtvollen Nadeln, die nach den Angaben dieses Forschers, aus Benzol umkrystallisiert, bei 181° schmelzen und mit Kalilauge eine rotviolette Färbung geben. Nur erhielt ich den Körper in rötlichen, nicht, wie Bamberger angibt, gelben Nadeln. Arbeitet man hingegen in der Wärme und mit einem großen Überschuß an Formaldehyd, so gelangt man zu dem anderen Körper, der am besten etwa auf folgende Weise entsteht:

1 *g* käufliches salzsaures *p*-Nitrophenylhydrazin wird in 10 cm^3 Wasser kochend gelöst, von wenig Schmiere filtriert und die heiße Lösung (zirka 65°) rasch in 5 cm^3 kalte, 40prozentige Formalinlösung eingegossen. Es scheidet sich momentan ein dicker, sehr klein krystallinischer, gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Er ist etwas heller gefärbt als der von mir nach Bamberger erhaltene Körper und vor allem weit weniger und langsamer löslich als dieser. Der Rohschmelzpunkt liegt nach vorherigem Sintern bei etwa 215° und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt der Körper unscharf bei 222 bis 225° zu einer rubinroten Flüssigkeit; aus der stark eingeengten benzolischen Lösung erhält man eine zweite Fraktion vom Schmelzpunkt 218 bis 224°. Eine aus Amylalkohol umkrystallisierte Probe zeigte einen ähnlichen, sehr unscharfen Schmelzpunkt.

Zur Analyse wurde die aus Benzol umkrystallisierte, im Toluolbad getrocknete Substanz verschiedener Darstellungen verwendet. Die Proben waren etwas verschieden gefärbt (heller und dunkler braun), gaben jedoch die gleichen analytischen Werte:

I. 0·2307 *g* Substanz gaben 0·4529 *g* Kohlensäure.

II. 4·61 *mg* Substanz gaben nach Pregl 9·01 *mg* Kohlensäure und 1·56 *mg* Wasser.

III. 7·44 *mg* Substanz gaben nach Pregl 14·63 *mg* Kohlensäure und 2·91 *mg* Wasser.

IV. 5·97 *mg* Substanz gaben nach Pregl 1·166 cm^3 Stickstoff (20°, 753 *mm*).

V. 5·19 *mg* Substanz gaben nach Pregl 1·029 cm^3 Stickstoff (20°, 751 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C.....	53·54	53·30	53·63	—	—
H.....	—	3·79	4·35	—	—
N.....	—	—	—	22·55	22·83

Was die Struktur dieser Verbindung betrifft, so dachte ich zunächst ein Analogen eines der vielen Derivate vor mir zu haben, die bei der Einwirkung von unsubstituiertem Phenylhydrazin auf Formaldehyd oder Methylal entstehen. So vielerlei und verschiedenartig diese Produkte in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sind, in ihrer analytischen Zusammensetzung entsprechen sie drei Typen:[1]

I. 1 Mol HCOH + 1 Mol $C_6H_5NHNH_2$ − 1 Mol H_2O = $C_7H_8N_2$.

II. 3 Mol HCOH + 2 Mol $C_6H_5NHNH_2$ − 3 Mol H_2O = $C_{15}H_{16}N_4$.

III. 4 Mol HCOH + 2 Mol $C_6H_5NHNH_2$ − 3 Mol H_2O = $C_{16}H_{18}N_4O$.

Alle diese Anhydroprodukte können der von mir beschriebenen Substanz nicht entsprechen. Denn bei Ersatz eines Wasserstoffatoms jeder Phenylgruppe durch die Nitrogruppe gelangen wir zu folgenden berechneten Zahlen:

I. $C_7H_7N_3O_2$: C = 50·91%, H = 4·24%, N 25·46%;

II. $C_{15}H_{14}N_6O_4$: C = 52·63%, H = 4·10%, N 24·57%;

III. $C_{16}H_{16}N_6O_5$: C = 51·61%, H = 4·30%, N 22·58%;

während das Mittel der von mir gefundenen Zahlen ergibt:

C = 53·49%, H = .4·07%, N = 22·69%.

Diese Zahlen stehen vielmehr in recht guter Übereinstimmung mit der Formel $C_{14}H_{11}N_5O_4$, die verlangen würde:

C = 53·67%, H = 3·51%, N = 22·37%.

Ein Körper $C_{14}H_{11}N_5O_4$ könnte sich aus 2 Molen Formaldehydnitrophenylhydrazon durch Abspaltung von 1 Mol Ammoniak bilden. Daß aromatische Hydrazone Ammoniak abspalten und hiebei Indolringschluß erleiden, ist schon von

[1] Wellington und Tollens, B., *18*, 3300 (1885); Walker, Journ. Chem. Soc., *69*, 1280 bis 1287 (1896); Karl Goldschmidt, B., *29*, 1361 (1896); Iljin, B., *42*, 2886 (1909).

dem Entdecker der Hydrazone, E. Fischer, konstatiert und später an zahlreichen Beispielen von vielen Autoren bestätigt worden. Auch Carbazole wurden auf diese Weise erhalten.[1] Jedoch spaltet sich im allgemeinen aus jedem Mol des Hydrazons 1 Mol Ammoniak ab, nicht wie hier aus zweien. Insbesondere aber ist, wie Bülow[2] betont, für die Ammoniakabspaltung erforderlich, daß in dem betreffenden Aldehyd oder Keton eine Methylengruppe zur Carbonylgruppe benachbart ist, daß also das Hydrazon die nachstehende Konfiguration habe:

$$R-CH_2-\underset{R}{C}=N.NHC_6H_5$$

Das trifft bei Formaldehyd natürlich nicht zu.

Das Derivat aus Formaldehyd und Nitrophenylhydrazin scheint also eines Analogiefalles zu entbehren. Ich möchte daher, solange der Beweis durch das Experiment nicht erbracht ist, nur unter aller Reserve eine Strukturformel aufstellen, die mir als die plausibelste erscheint:

$$NO_2C_6H_4\boxed{NH}N=CH_2$$

$$CH\boxed{_2}=N-N\boxed{H}C_6H_4NO_2 \xrightarrow{-H_3N}$$

$$\rightarrow NO_2.C_6H_4-\overset{4}{N}\leftarrow\overset{5}{CH_2}$$

$$\overset{3}{CH}=\overset{2}{N}-\overset{1}{N}C_6H_4NO_2$$

wonach der Körper als 1, 4-Bisnitrophenyl-1, 2, 4-dihydrotriazol zu bezeichnen wäre.

Tatsächlich enthält das Kondensationsprodukt kaum mehr eine Imidogruppe, denn es gibt weder mit alkoholischer noch mit wässeriger Kalilauge eine Färbung, während bei anderen Nitrophenylhydrazonen die durch die Nitrogruppe stark acidifizierte Imidogruppe deutliche Färbungen mit wässeriger oder zumindest mit alkoholischer Kalilauge zeigt.[3] Beim Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation im

[1] Zum Beispiel Drechsel, J. pr. Ch. (2), *38*, 69 (1888); Baeyer, Ann., *278*, 88 (1894); Borsche Ann., *359*, 49 (1908); v. Braun, B., *41*, 2605 (1908).

[2] B., *44*, 3711 (1911).

[3] Bamberger, B., *32*, 1806 (1899).

Dampfstrom geht etwas Formaldehyd über, der durch das dem Nitrophenylhydrazin in dieser Hinsicht an Empfindlichkeit noch weit überlegene, aber leider relativ sehr schwer zugängliche Diphenylmethandimethyldihydrazin[1] nachgewiesen wurde.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, daß durch die vorstehende Mitteilung der von Bamberger angegebene Nachweis des Formaldehyds durch Nitrophenylhydrazin nichts an seinem Werte verliert. Denn wenn es sich um den Nachweis dieses Aldehyds handelt, wird man gewiß immer mit einem Überschuß an Hydrazin operieren. Daß ich einen Überschuß an Formaldehyd angewendet habe und so zufällig zu dem oben beschriebenen Körper gelangt bin, hatte seinen Grund darin, daß ich das relativ teuere Hydrazin voll ausnutzen wollte.

---

[1] J. v. Braun, B., *41*, 2175 (1908).

Über Isochinicin, ein dem Chinicin analoges Umwandlungsprodukt aus Isoconchinin

von

Dr. **M. Pfannl** † und Dr. **E. Wölfel.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Schon im Jahre 1853 hat Pasteur[1] durch Erhitzen des Chinindisulfats auf 120 bis 130° das Chinicin dargestellt. Das später von ihm auf dieselbe Weise aus Conchinindisulfat gewonnene Chinicin erwies sich mit dem ersteren identisch. Zum gleichen Resultat gelangte Hesse,[2] welcher die Bedingungen der Pasteur'schen Umlagerungen genauer angegeben und die Konstanten des Chinicins und einiger seiner Salze bestimmt hat. Auch das von uns nach der erwähnten Methode aus Conchinin dargestellte Chinicin zeigte in den von uns bestimmten Konstanten übereinstimmende Werte mit den Angaben von Hesse. In einzelnen Werken[3] findet sich die Angabe, daß sich Chinicin auch durch Erhitzen des Conchinins mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° bilde. Diesen Angaben steht das Ergebnis einer früheren Arbeit des einen von uns[4] gegenüber, welcher durch Erhitzen von Conchinin mit $^{25}/_{n}$ Schwefelsäure zum Isoconchinin gelangt war, welches zum Unterschied von Chinicin eine gut krystallisierende Substanz darstellt, die sich in ihrem Drehungsvermögen vom gewöhnlichen Conchinin, ebenso wie vom Chinicin wesentlich unterscheidet und, wie wir

---

[1] Jahresberichte (1853), p. 473.

[2] Annalen, p. 178 bis 245 (1875).

[3] Beilstein III, p. 823; Commanducci-Hertz, p. 160 (1911).

[4] M. Pfannl, Monatshefte für Chemie, XXXII, p. 241 (1911).

jetzt gefunden haben, mit Phenylhydrazin nicht reagiert. Übrigens hat auch Hesse[1] schon im Jahre 1887 erklärt: »Werden die Sulfate des Chinins und Conchinins mit 25prozentiger Schwefelsäure im Verhältnis 1 : 8 im geschlossenen Rohr etwa 6 bis 8 Stunden auf 140° erhitzt, so färbt sich der Röhreninhalt etwas gelb; von Chinicin bildet sich keine Spur.« Es erschien uns nun interessant zu untersuchen, ob sich das durch Erhitzen mit Schwefelsäure aus Conchinin entstandene Isoconchinin durch die Pasteur'sche Methode weiter zum Chinicin umlagern lasse. Es sei vorgreifend erwähnt, daß wir nach dem Pasteur'schen Verfahren aus Isoconchinin ein Produkt erhielten, das, wie aus dem Drehungsvermögen verschiedener Fraktionen des Oxalats hervorgeht, einheitlich ist, dieselbe Zusammensetzung wie Chinicin besitzt, sich ferner wie dieses als ein dickes, rotbraunes Öl darstellt, das gut krystallisierende Salze bildet, von diesem jedoch verschieden sein muß, weil das optische Drehungsvermögen der Oxalate dieser beiden Basen sich durch den Sinn und den Betrag des Drehungsvermögens wesentlich unterscheidet. Wir wollen dieses neue Umwandlungsprodukt »Isochinicin« nennen.

Experimenteller Teil.

Prüfung der Reinheit des Ausgangsmaterials.

Das von der Firma Zimmer & Co. bezogene Conchininsulfat bestand die Hesse'sche Reinheitsprobe, enthielt 2 Mol Wasser und zeigte in einprozentiger wässeriger Lösung das Drehungsvermögen $\alpha = +181 \cdot 5°$. Der Schmelzpunkt der aus kochendem Ammoniakwasser umkrystallisierten Base wurde bei 171° gefunden. Das Ausgangsmaterial entspricht also dem geforderten Reinheitsgrad.

Darstellung des Chinicins aus Conchinin, zwecks Vergleichs mit den Angaben von Hesse.

Zirka 10 *g* Conchinindisulfat wurden in einem Erlenmeyerkolben durch 2 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Die

[1] Annalen, *243*, p. 148.

dadurch entstandene rotbraune Schmelze wurde in Wasser gelöst, das Alkaloid mit Ammoniak ausgefällt, in Äther aufgenommen, nach Abdestillieren desselben in Alkohol aufgelöst und zur Reinigung der Base in das Oxalat übergeführt. Das entstandene Chinicinoxalat krystallisiert in langen, schön ausgebildeten Nadeln, die häufig ähnlich den Schimmelpilzkolonien zusammengewachsen sind. Aus der wässerigen Lösung des Oxalats wurde durch Fällen mit Ammoniak, Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren desselben das Chinicin als dickes, rotbraunes Öl gewonnen, welches erst nach längerer Zeit im Vakuum über Schwefelsäure zu einer gelbroten, nicht krystallinischen Masse erstarrte. Wegen des amorphen Charakters des Chinicins bestimmten wir das Drehungsvermögen in der Form des Oxalats und fanden übereinstimmend mit Hesse:

Substanz	Lösungsmittel	Prozentgehalt	Rohrlänge	Beobachtete Drehung	Spezifischer Drehungskoeffizient	Beobachtet von
Chinicinoxalat + 9 aqua	Wasser	2	200 *mm*	$\alpha = +0{\cdot}40°$	$\alpha\delta = +10{\cdot}00$	uns
	Chloroform Alkohol	2	200 *mm*	$\alpha = +0{\cdot}74°$	$\alpha\delta = +18{\cdot}49$	uns
	Wasser	2	220 *mm*	$\alpha = +0{\cdot}42°$	$\alpha\delta = +\ 9{\cdot}54$	Hesse
	Chloroform Alkohol	2	200 *mm*	$\alpha = +0{\cdot}74°$	$\alpha\delta = +18{\cdot}54$	Hesse

Die Krystallwasserbestimmung des Oxalats ergab gleich Hesse 9 Mol Wasser.

0·3953 *g* Chinicinoxalat gaben 0·069 Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2C_2H_2O_4+9$ aqua	Angegeben von Hesse	
H_2O	17·45	17·98	17·65	17·86

Indem wir uns so eine Vergleichssubstanz darstellten und deren wesentliche Konstanten bestimmten, konnten wir nicht nur die Angaben von Hesse bestätigen, sondern hatten auch zugleich die Gewähr, die Bedingungen für die Pasteursche Umlagerung richtig erfüllt und kennen gelernt zu haben.

Darstellung des Isoconchinins.

Gemäß den Angaben in der bereits einmal erwähnten Arbeit des einen von uns wurde in drei Darstellungen Conchininsulfat mit $^{25}/_{n}$ Schwefelsäure (auf 1 *g* Sulfat 5 cm^3 Säure) durch 2 Stunden auf 100° erhitzt. Unter Eiskühlung wurde die Lösung, welche nunmehr ein Gemenge von Isoconchinin und unverändert gebliebenem Conchinin enthielt, mit Ammoniak nahezu neutralisiert, hierauf mit Äther überschichtet, durch weiteren Zusatz von Ammoniak die Base völlig ausgefällt und durch Schütteln in dem Äther gelöst. Nach dem Abdestillieren desselben wurde das zurückbleibende Basengemenge in Alkohol gelöst, mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert und Isoconchinin vom unverändert gebliebenen Conchinin durch fraktionierte Krystallisation der Jodhydrate getrennt.

Zu in der früheren Arbeit gemachten Angaben möchten wir noch ergänzend erwähnen, daß man die Trennung der beiden Jodhydrate wesentlich vereinfachen kann, wenn man zur alkoholischen Basenlösung nur jene Menge von Jodwasserstoffsäure (unter Anwendung eines kleinen Überschusses) hinzufügt, welche zur Neutralisation des durchschnittlich unverändert bleibenden Conchinins nötig ist. Es fällt dann fast reines Conchininjodhydrat aus und das in der Lösung zurückbleibende Alkaloid ist fast reines Isoconchinin. Auch gelingt es, die Ausbeute an Isoconchininjodhydrat noch dadurch zu verbessern, daß man die Mutterlauge, aus welcher die letzten Fraktionen infolge der anhaftenden Schmieren schwer zu isolieren sind, zur Trockne eindampft. Auf Zusatz von absolutem Alkohol lösen sich die amorphen Verunreinigungen leicht auf, während das in absolutem Alkohol schwerlösliche Isoconchininjodhydrat zurückbleibt.

Das Isoconchininjodhydrat wurde nun in das Disulfat übergeführt und das Drehungsvermögen bestimmt.

Isoconchinin-disulfat + 2 aqua	Lösungsmittel	Prozentgehalt	Rohrlänge	Beobachtete Drehung	Spezifischer Drehungskoeffizient
I. Darstellung	Wasser	1	200 *mm*	$\alpha = +0{\cdot}20$	$\alpha\delta = +10$
II. Darstellung	Wasser	1	200 *mm*	$\alpha = +0{\cdot}20$	$\alpha\delta = +10$
Frühere Arbeit[1]	Wasser	2·464	200 *mm*	$\alpha = +0{\cdot}50$	$\alpha\delta = +10{\cdot}2$

Der Schmelzpunkt des aus kochendem Ammoniakwasser umkrystallisierten Isoconchinins wurde gefunden:

Bei der ersten Darstellung.... 141°
» » zweiten » .... 141·5°
» » dritten » .... 141·5°
» Pfannl's[1] früherer Arbeit.. 142°

Somit konnten wir neuerdings feststellen, daß durch Erhitzen des Conchinins mit $^{25}/_{n}$ Schwefelsäure kein Chinicin, sondern ausschließlich Isoconchinin entsteht.

Darstellung des Isochinicins.

In drei Darstellungen wurden je 10 *g* Isoconchinindisulfat in einem Erlenmeyerkolben im Glyzerinbade durch 2 Stunden auf 135 bis 145° erhitzt. Wie bei der Darstellung des gewöhnlichen Chinicins zeigte sich über 100° ein Abdampfen des wenigen zugefügten Wassers, ohne daß das Salz die Farbe verändert hätte. Erst über 135° schmolz das Salz zu einer rötlichbraunen Masse zusammen, welche in 250 cm^3 Wasser gelöst wurde. Da es sich bei der Ausfällung des Chinins gezeigt hatte, daß die einmal zu Boden gefallene ölige Base schwer löslich ist, so wurde die Ausfällung der dem Chinicin analogen Base mit Ammoniak unter Ätherüberschichtung und Umschütteln durchgeführt, so daß die sich ausscheidende Base schon in Äther aufgenommen wurde, bevor sie sich zu Boden

[1] Monatshefte für Chemie, XXXII, p. 241 (1911).

setzen konnte. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die Base in Alkohol wieder aufgenommen und mit $^n/_1$ Oxalsäure neutralisiert. Durch Eindampfen und Stehenlassen im Eiskasten wurde auch hier ein schön krystallisiertes Oxalat in zirka 80% Ausbeute erhalten, das ebenfalls in langen, spitzen Nadeln krystallisiert, die sich vom Chininoxalat nicht unterscheiden lassen. Jedoch ist die Löslichkeit des Isochinicinoxalates in Wasser und Alkohol bedeutend größer. Außerdem ist die Farbe des aus Wasser krystallisierten Oxalats dieser Verbindung rein weiß, während das aus Wasser krystallierte Chinicinoxalat, wie es auch Hesse angibt, schwach gelblich ist. Der charakteristische Unterschied dieser beiden Oxalate und damit der beiden Basen zeigt sich jedoch in dem optischen Drehungsvermögen, und zwar dreht das Isochinicinoxalat die Ebene des polarisierten Lichtes ungefähr so weit nach links, wie sie das Chinicinoxalat nach rechts ablenkt.

Isochinicin-oxalat + 6 aqua	Substanz in Gramm	Lösungs-mittel	Rohr-länge	Beobachtete Drehung	Spezifischer Drehungs-koeffizient
I. Darstellung	0·9558	95·6 *cm³* Wasser	200 *mm*	$\alpha = -0{\cdot}183$	$\alpha\delta = -9{\cdot}14$
II. Darstellung	0·5130	25·7 *cm³* Wasser	220 *mm*	$\alpha = -0{\cdot}43$	$\alpha\delta = -9{\cdot}79$
III. Darstellung	0·4985	25 *cm³* Wasser	220 *mm*	$\alpha = -0{\cdot}42$	$\alpha\delta = -9{\cdot}58$

Aus der Lösung des Isochinicinoxalats stellten wir durch Ausfällen mit Ammoniak, Aufnehmen in Äther und Abdestillieren desselben die freie Base dar, welche, ebenso wie das Chinicin, ein rötlichbraunes dickes Öl darstellt, welches nach längerer Zeit im Vakuum zu einer amorphen Masse erstarrt.

Nachweis der Homogenität.

Dieser wurde in der Weise ausgeführt, daß das Oxalat, nachdem seine Drehung bestimmt war, über die freie Base vorerst in das Sulfat übergeführt wurde. Nachdem vom Sulfat

ebenfalls eine Drehungsbestimmung ausgeführt worden war, wurde wieder auf dem Wege über die freie Base in das Oxalat zurückgeführt und neuerlich das Drehungsvermögen des in drei Fraktionen zur Krystallisation gebrachten Oxalats bestimmt. Die Werte des erst dargestellten Oxalats und der drei Krystallfraktionen sind innerhalb der Fehlergrenze gleich.

Isochinicin-oxalat + 6 aqua		Substanzmenge	Lösungsmittel	Rohrlänge	Beobachtete Drehung	Spezifischer Drehungskoeffizient
Erstes Produkt		0·9558 *g*	95·6 *cm³* Wasser	200 *mm*	$\alpha = -0{\cdot}183$	$\alpha\delta = -9{\cdot}14$
Nach der Überführung über Base-Sulfat-Base	I. Fraktion	0·5262	26·3 *cm³* Wasser	220 *mm*	$\alpha = -0{\cdot}40$	$\alpha\delta = -9{\cdot}08$
	II. Fr.	0·3616	18 *cm³* Wasser	220 *mm*	$\alpha = -0{\cdot}38$	$\alpha\delta = -8{\cdot}59$
	III. Fr.	0·2174	18·4 *cm³* Wasser	220 *mm*	$\alpha = -0{\cdot}24$	$\alpha\delta = -9{\cdot}23$
Isochinicin-sulfat		0·5907	29 *cm³* Wasser	220 *mm*	$\alpha = -0{\cdot}39$	$\alpha\delta = -8{\cdot}7$

Aus der Konstanz des Drehungsvermögens der drei verschiedenen Darstellungen sowie der einzelnen Fraktionen ein und derselben Darstellung geht die Homogenität des Isochinicins einwandfrei hervor.

Analysen des Isochinicinoxalats.

Die Analysen machten insofern Schwierigkeiten, als das Isochinicinoxalat die letzten Reste des Krystallwassers sehr schwer abgibt, andrerseits das krystallwasserfreie Salz begierig Wasser anzieht. Erst auf folgende Weise gelang es uns, das Salz trocken zu erhalten. Die Substanz wurde in einem Verbrennungsschiffchen, das sich seinerseits in einem Wägeröhrchen befand, in das Rohr des Vakuumtrockenschrankes geschoben, nun erst das Wägeröhrchen geöffnet, der Schrank rasch geschlossen, evakuiert und bei 60° getrocknet. Beim

Herausnehmen wurde die eintretende Luft durch ein Kalilauge, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd enthaltendes Trockensystem getrocknet und das Wägeröhrchen noch im Apparat rasch geschlossen. Außerdem war es nötig, rasch zu wägen, da bei dem hohen Kohlenstoffgehalt der Substanz sich schon eine geringe Wasseranziehung in den Analysenwerten sehr bemerkbar machte.

I. 0·1779 *g* Isochinicinoxalat, krystallwasserfrei, gaben 0·4435 *g* CO_2 und 0·1079 *g* H_2O.

II. 0·1730 *g* Isochinicinoxalat, krystallwasserfrei, gaben 0·4314 *g* CO_2 und 0·1047 *g* H_2O.

III. 0·1850 *g* Isochinicinoxalat, krystallwasserfrei, gaben 12·2 cm^3 N, $P =$ = 754 *mm*, $t = 23°$.

IV. 0·1688 *g* Isochinicinoxalat, krystallwasserfrei, gaben 11·1 cm^3 N, $P =$ = 745 *mm*, $t = 23°$.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2C_2H_2O_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	67·99	68·01	—	—	68·23
H	6·74	6·76	—	—	6·77
N	—	—	7·55	7·43	7·60

0·1496 *g* Isochinicinoxalat + Krystallwasser gaben 0·0182 *g* Wasser ab.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2C_2H_2O_4 + 6$ Mol H_2O
H_2O	12·19	12·75

Bezüglich der chemischen Natur der neugewonnenen Verbindung, insbesonders darüber, ob sie Ketoncharakter besitze, suchten wir durch Darstellung eines Hydrazons Aufklärung zu gewinnen. Es sei von vornherein bemerkt, daß die diesbezüglichen Bemühungen an der Unmöglichkeit, krystallisierte Reaktionsprodukte zu erhalten, scheiterten.

Bevor wir jedoch diese Versuche anstellten, überzeugten wir uns, daß im Ausgangsmaterial selbst, im Isoconchinin, noch keine Ketoform vorliege. Wir verfuhren nach den Angaben

von Miller und Rhode,[1] beziehungsweise Skraup,[2] indem wir molekulare Mengen von Phenylhydrazin und Isoconchinin in verdünnt essigsaurer Lösung erhitzten. Es wurden 3·125 *g* Isoconchinin mit 1·04 *g* Phenylhydrazin, 6 *g* 50prozentiger Essigsäure und 36 *g* Wasser durch 3 Stunden im Wasserbad auf 60 bis 70° erhitzt. Die gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde während des dreistündigen Erhitzens wohl um eine Nuance dunkler, eine Rotfärbung trat jedoch nicht ein. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsflüssigkeit in verdünnte, überschüssige Natronlauge gegossen. Der ausfallende Niederschlag, flockig, mehr oder weniger gelb gefärbt, wurde ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Da sich der in der Natronlauge ausgefallene Niederschlag krystallinisch und, unter dem Mikroskop betrachtet, aus langen dünnen Nadeln bestehend, wie es das Isoconchinin zeigt, erwies, während das Hydrazon des Chinicins in konzentrisch gebauten Wärzchen ausfällt, so verfolgten wir nicht weiter den Weg der Hydrazondarstellung, sondern trachteten, das mutmaßlich unverändert gebliebene Isoconchinin als solches zu identifizieren. Der erwähnte getrocknete Niederschlag wurde gewogen und betrug 2·9911 *g*. Zur Reaktion waren 3·125 *g* Conchinin genommen worden. Auch diese Wägung deutete darauf hin, daß der Niederschlag aus unverändertem Conchinin bestand, da im Falle einer Hydrazonbildung ein höheres Gewicht des Niederschlages zu erwarten gewesen wäre. Zur Identifizierung wurde der Niederschlag in Alkohol gelöst und die Lösung in Wasser gegossen. Hierbei fielen wieder die für Isoconchinin charakteristischen langen Nadeln, jetzt rein weiß, aus. Der bei 141° gefundene Schmelzpunkt wies auf die Richtigkeit unserer Annahme hin. Da der Schmelzpunkt des Hydrazons des Chinicins nach Miller und Rhode ebenfalls bei 141° liegt, so stellten wir noch das Jodhydrat der Base dar, welches die charakteristischen Formen der Krystalle des Isoconchininjodhydrats zeigte.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isochinicin zeigte das Reaktionsgemisch, anders wie beim Isoconchinin,

---

[1] Miller und Rhode, Diese Berichte, *28*, 1067 (1895).

[2] Monatshefte für Chemie, XXI, 535 (1900).

bald eine intensive Verfärbung in Rot. Trotz aller Bemühungen gelang es uns aber wie schon erwähnt nicht, ein krystallisiertes Reaktionsprodukt zu erhalten. Immerhin sprechen gewichtige Gründe dafür, daß wir es in diesem Falle mit einem Hydrazon zu tun haben. So ist es einmal die Verfärbung in Rot, die auch Skraup[1] als ein Zeichen der Hydrazonbildung beim Isocinchonicin, beziehungsweise beim Cinchonicin angibt.

Andrerseits gelang es uns nicht, durch Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes Fällung oder Ausscheidung von Krystallen zu erhalten, während freies Phenylhydrazin mit Kohlendioxyd sofort einen Niederschlag gibt. Endlich mißlang der Versuch, durch Neutralisation mit Oxalsäure eventuell vorhandene freie Isoconchininbase als Oxalat, welches gut krystallisiert, abzuscheiden. Dazu ist noch in Betracht zu ziehen, daß das Phenylhydrazin selbst in wässerig-alkoholischer Lösung bei Zusatz von Oxalsäure sofort Krystalle abscheidet, so daß das Ausbleiben der Krystallisation in diesem Falle darauf deutet, daß weder unverändertes Isochinicin noch auch freies Phenylhydrazin vorhanden ist. Von einer Analyse des Reaktionsprodukts wurde in Anbetracht der amorphen Beschaffenheit und des nur geringen Unterschiedes im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt vom Ausgangsmaterial abgesehen.

[1] Monatshefte für Chemie, XXI, 561 (1900).

Bemerkungen über *meso*-Benz- und *meso*-Naphthodianthron

von

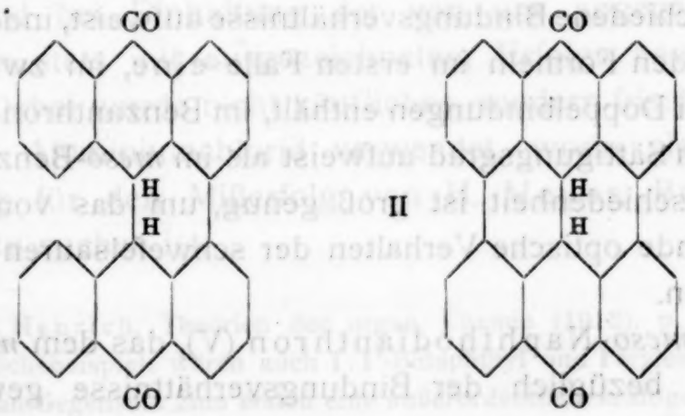
R. Scholl.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

In einer schönen Arbeit über Zweikernchinone der Anthracenreihe[1] behandeln H. Meyer, Bondy und Eckert u. a. auch die Konstitutionsfrage des *meso*-Benzdianthrons (Helianthrons) und äußern sich über die von mir und Mansfeld angegebene Darstellungsweise des *meso*-Naphthodianthrons. Ich habe zu ihren Darlegungen einige Bemerkungen zu machen.

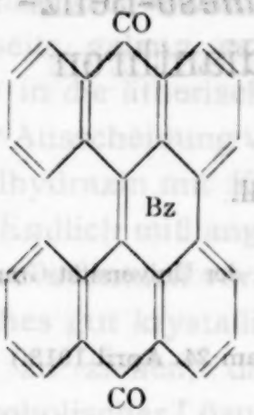
Von den Formeln, die für *meso*-Benzdianthron in Betracht gezogen werden könnten,[2] müssen die im folgenden mit I und II bezeichneten abgelehnt werden, weil der Farbstoff,

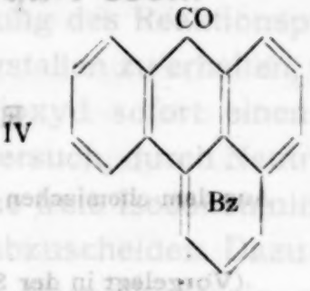


[1] Monatshefte für Chemie, *33*, 1447 (1912).

[2] A. a. O., Seite 1464.

worauf auch H. Meyer, Bondy und Eckert hinweisen, weder durch wäßrige noch durch alkoholische Alkalien enolisierbar ist. Seine Verküpbarkeit durch alkalisches Natriumhydrosulfit läßt vielmehr erkennen, daß er von anthrachinoider Natur ist, wonach also nur die von mir und Mansfeld[1] aufgestellte Formel III in Frage kommen kann.



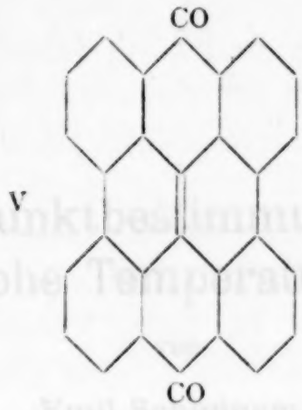


Die genannten Forscher lehnen zwar diese Formel nicht ab, finden aber doch ein gewisses Bedenken darin, daß dem *meso*-Benzdianthron die für Benzanthrone sonst typische Fluoreszenz der schwefelsauren Lösungen abgeht. Darauf läßt sich erwidern, erstens, daß wir, was auch H. Meyer, Bondy und Eckert andeuten, über die Beziehungen von Konstitution und Fluoreszenz noch nicht allzu viel wissen,[2] auch über die Form, in der das gelbe *meso*-Benzdianthron in der grünen schwefelsauren Lösung enthalten ist, nicht unterrichtet sind, und zweitens, daß der ein- beziehungsweise angegliederte Bz-Kern im *meso*-Benzdianthron (III) und Benzanthron (IV) ganz verschiedene Bindungsverhältnisse aufweist, indem er nach vorstehenden Formeln im ersten Falle eine, im zweiten Falle aber zwei Doppelbindungen enthält, im Benzanthron also einen geringeren Sättigungsgrad aufweist als im *meso*-Benzdianthron. Diese Verschiedenheit ist groß genug, um das von einander abweichende optische Verhalten der schwefelsauren Lösungen zu erklären.

Daß *meso*-Naphthodianthron (V), das dem *meso*-Benzdianthron bezüglich der Bindungsverhättnisse gewiß näher

[1] B., *43*, 1734 (1910).

[2] Vgl. J. Stark, Die elementare Strahlung, p. 111, 224 (Leipzig 1911) und Z. f. Elektrochemie, *18*, 1011 (1912).



steht als dem Benzanthron, in schwefelsaurer Lösung wieder Fluoreszenz aufweist, dürfte mit der Eingliederung eines weiteren Kernes und der dadurch bedingten engeren Gruppierung der Atome hinreichend zu begründen sein.[1]

Der zweite Punkt in der Arbeit von H. Meyer, Bondy und Eckert, der mich zu einer Äußerung veranlaßt, ist die Bemerkung, daß »die Darstellung des *meso*-Naphthodianthrons aus Helianthron nur der Experimentierkunst eines Scholl leicht gelingen möge«.[2] Vor die schmerzliche Entscheidung gestellt, entweder das Urteil der Genannten gegen das von Mansfeld und mir angegebene Darstellungsverfahren zu bestätigen oder die darin ausgesprochene günstige Auffassung von unserer Geschicklichkeit zu zerstören, bin ich gezwungen, gegen letztere als Zeuge aufzutreten. Die Darstellung des *meso*-Naphthodianthrons aus Helianthron durch Verbacken mit wasserfreiem Aluminiumchlorid ist in meinem Institute wiederholt zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Seiten und bei Einhaltung der von uns angegebenen Bedingungen stets mit ausgezeichnetem Erfolge bewerkstelligt worden. Dabei wurde nicht käufliches, sondern frisches, selbstbereitetes Aluminiumchlorid verwendet, worin vielleicht die Erklärung für den Mißerfolg von H. Meyer, Bondy und Eckert zu suchen ist.

[1] Vgl. Henrich, Theorien der organ. Chemie (1912), p. 87, Fußnote. Gute Vergleichsbeispiele wären auch 1.1'-Binaphthyl und Perylen, von denen das zweite im Gegensatz zum ersten eine außerordentlich kräftige Fluoreszenz der Lösungen aufweist.

[2] A. a. O., p. 1455.

Ein Schmelzpunktbestimmungsapparat für hohe Temperaturen

von

Emil Schwinger.

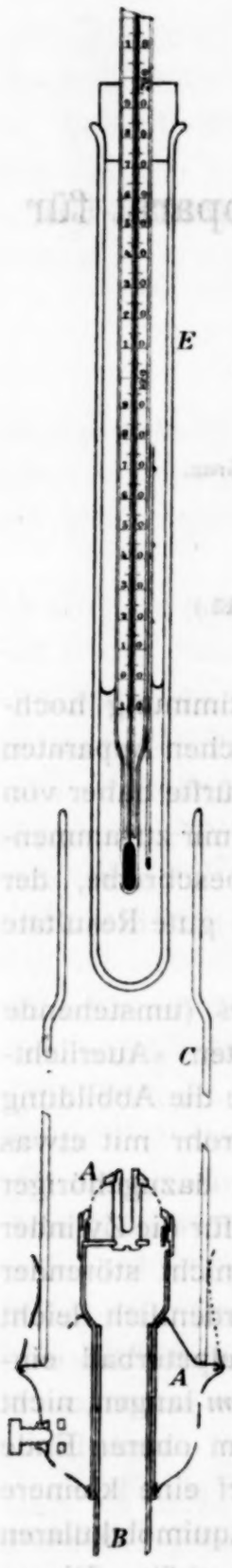
Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Die rasche und hinreichend genaue Bestimmung hochgelegener Schmelzpunkte ist mit den bisher üblichen Apparaten nicht immer eine ganz leichte Aufgabe. Es dürfte daher von Interesse sein, wenn ich im Folgenden einen von mir zusammengestellten Schmelzpunktbestimmungsapparat beschreibe, der sich leicht und billig beschaffen läßt und rasch gute Resultate liefert.

Auf das obere Ende eines Bunsenbrenners (umstehende Fig. *B*) wird der äußere Teil eines sogenannten »Auerlicht-Sparbrenners« (*A*) soweit hinaufgeschoben, wie die Abbildung zeigt. Nötigenfalls umwickelt man das Brennerrohr mit etwas Asbestpapier. Auf den Auerbrenner wird ein dazugehöriger Zylinder (*C*) gesteckt. Am besten eignen sich dafür die Zylinder aus Jenaer Glas mit runder, die Beobachtung nicht störender Fabriksmarke. Der Zylinder stellt ein außerordentlich leicht regulierbares Luftbad dar, in welches ein Salpeterbad eingesenkt wird. Dieses besteht aus der 18 bis 20 *cm* langen, nicht allzu dünnwandigen Eprouvette *E*, die an ihrem oberen Ende in einem Stativ befestigt ist und je nach Bedarf eine kleinere oder größere Menge eines geschmolzenen, äquimolekularen Gemisches von Kali- und Natronsalpeter enthält. Dieses zylindrische Salpeterbad hat gegenüber den sonst üblichen



Maßstab: 1 : 2.

kugelförmigen manche Vorzüge: Die Spannungen sind darin bedeutend geringer; daher braucht der geschmolzene Salpeter nicht nach dem Gebrauch ausgegossen zu werden, sondern kann in der Eprouvette erstarren, ohne daß ein Zerspringen derselben zu befürchten wäre. Das Bad ist, selbst wenn sich darin feine Luft- oder — bei hoher Temperatur — Sauerstoffbläschen bilden, noch genügend durchsichtig, um eine bequeme Beobachtung zu gestatten. Die Salpeterschicht kann so hoch gewählt werden, daß sich der Quecksilberfaden eines gekürzten Thermometers ganz darin befindet und man so den korrigierten Schmelzpunkt leicht bestimmen kann. Das verhältnismäßig kleine Bad bedarf zu seiner Erhitzung nur wenig Wärme[1] und ist daher rasch auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Durch den es umgebenden Heißluftmantel wird es recht gleichmäßig erwärmt.

Das Thermometer ist in der üblichen Weise mit einem eingeschnittenen Kork befestigt.

Zur genauen Regulierung der Gaszufuhr ist es sehr zweckmäßig, an dem Gashahn einen 10 bis 15 *cm* langen Zeiger anbringen zu lassen, der auf einer Skala einspielt.

Der Hauptvorteil des beschriebenen Schmelzpunktbestimmungsapparates liegt in seiner raschen und bequemen Handhabung. Man kann das Bad nach einigem Vorwärmen mit kleiner Flamme rapid bis in die Nähe der gewünschten Temperatur aufheizen. Ein Kleinstellen der Heizflamme bedingt ein fast augen-

[1] Der Gasverbrauch ist so gering, daß man bei häufigerem Gebrauch das Bad ständig etwas über dem Schmelzpunkt des Salpetergemisches (zirka 220°) hält.

blickliches Aufhören des Ansteigens der Badtemperatur, denn das heizende Medium, die erhitzte Luft, wird sogleich durch nachströmende kühlere Luft ersetzt. Die Einstellung auf eine bestimmte Temperatur ist leicht durchführbar und fast unabhängig von Zugluft. Die mit dem Apparat ermittelten Schmelzpunkte zeigen gute Übereinstimmung. Eine Temperatur von 550° ist leicht zu erreichen. Von großem Vorteil ist noch der Umstand, daß der Apparat verhältnismäßig wenig Wärme seitlich ausstrahlt, wodurch das Arbeiten bedeutend angenehmer wird.

Verwendet man an Stelle des Zylinders ein längeres Glasrohr von entsprechenden Dimensionen und an Stelle des Salpeterbades ein Schwefelsäurebad, so ist der Apparat auch für tiefere Temperaturen zu benützen. Es empfiehlt sich in diesem Falle, für die Badflüssigkeit eine weitere Eprouvette zu wählen.

Zum Schlusse sei erwähnt, daß sich der Apparat unter Weglassung des Salpeter-, beziehungsweise Schwefelsäurebades vorzüglich zum gleichmäßigen Erwärmen kleiner Substanzmengen eignet. Man kann zum Beispiel in einer schräg eingespannten Eprouvette, deren unteres Ende sich unmittelbar ober der Öffnung des Zylinders befindet, stundenlang Nitrobenzol zum gelinden Sieden erhitzen, ohne daß ein Steigrohr vonnöten wäre. Zu Krystallisationsversuchen mit Substanzen mit geringer Lösungsgeschwindigkeit ist die Vorrichtung daher sehr gut zu verwenden.

Zur Kenntnis des Euxanthons

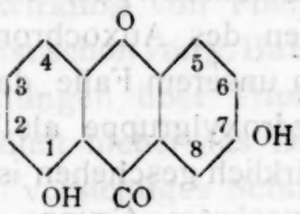
von

Ernst Zerner und **Carl v. Löti.**

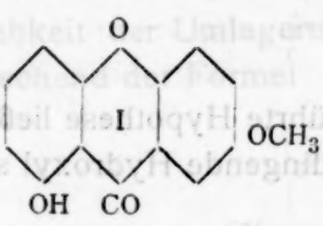
Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

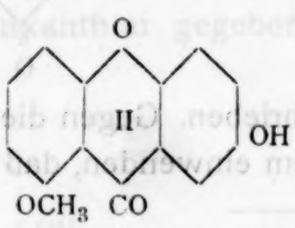
(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Die Konstitution des Euxanthons als eines 1.7-Dioxyxanthons ist seit langem auf analytischem und synthetischem



Weg festgestellt und vor nicht allzulanger Zeit neuerlich durch eine völlig einwandfreie Synthese von Ullmann und Panchaud[1] mit aller Sicherheit präzisiert worden. Hingegen ist die Ursache der Farbe dieses Körpers und ebenso der ihm nahestehenden natürlichen Farbstoffe der Flavongruppe noch keineswegs aufgeklärt. Während der Stammkörper des Euxanthons, das Xanthon, völlig farblos ist, ist das Euxanthon gelb und findet sogar

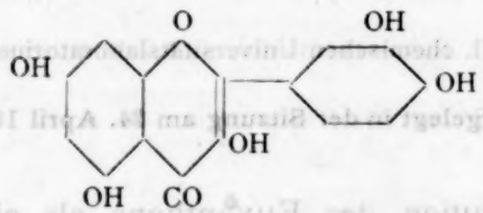




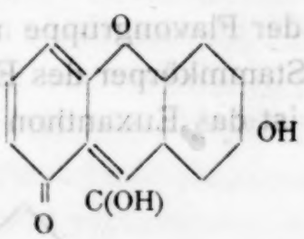
in Kombination mit Glukuronsäure, dem Indischgelb, als Farbstoff Verwendung. Der 7-Methyläther (I) ist gelb, der 1-Methyläther (II) weiß, ebenso verhalten sich die entsprechenden Äthyl-

[1] Ann. *350*, 108 (1906).

derivate, die Dialkyl- und Diacylderivate sind farblos. Es ist also außer Zweifel, daß die Farbe an das zur Carbonylgruppe orthoständige Hydroxyl gebunden ist, das ja auch in anderer Beziehung besondere Eigenschaften aufweist. Derselben Tatsache begegnen wir bei anderen Xanthonderivaten; von den 4 isomeren Monooxyxanthonen ist nur das 1-Oxyxanthon gelb, die anderen farblos,[1] Endlich finden wir die gleiche Erscheinung bei den weitverbreiteten Flavonderivaten, die Stammsubstanz ist farblos, die Orthooxyderivate gelb, etwa das Quercetin.[2]



Es sind nun eine ganze Reihe von Körpern bekannt (Chromogene), die zwar einen Chromophor enthalten, aber doch erst durch das Hinzutreten des Auxochroms Farbe erlangen. So könnte man auch in unserem Falle das einfache Hinzutreten der auxochromen Hydroxylgruppe als Ursache der Farbe annehmen, was auch wirklich geschehen ist.[3] Allein in den Fällen, in welchen diese auxochrome Gruppe auch noch an eine bestimmte Stellung gebunden ist, scheint es doch richtiger, vorerst an eine mögliche Umlagerung zu denken und tatsächlich hat Herzig schon im Jahre 1891[4] dem Euxanthon eine orthochinoide Konstitution



zugeschrieben. Gegen die erst angeführte Hypothese ließe sich vor allem einwenden, daß das farbbedingende Hydroxyl sich in

---

[1] Beilstein III, S. 200, 201.

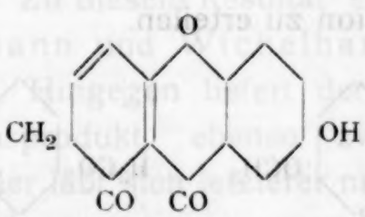
[2] Bezüglich des Fisetins siehe Herzig u. Klimosch. M. *30*, 527 (1909).

[3] Siehe z. B. H. Kaufmann. Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen; Ahrens'sche Sammlung Stuttgart 1904, S. 30.

[4] M. *12*, 168 (1891).

vieler Beziehung gar nicht als echtes phenolisches Hydroxyl verhält; so sind ja der 7-Methyläther des Euxanthons und die analogen bis auf das kritische Hydroxyl methylierten Flavonderivate in Kalilauge unlöslich. Gegen die Annahme der Umlagerung spricht, daß es niemals gelungen ist, ein von der orthochinoiden Form des Euxanthons sich ableitendes Derivat zu erhalten. Die Hoffnung, daß das von Graebe und Ebrard[1] als braun beschriebene Dibenzoylderivat sich als ein solches erweisen würde, hat sich als trügerisch erwiesen[2] und in allen Fällen der Alkylierung und Acylierung sind bisher immer nur die normalen, benzoiden Produkte erhalten worden. Wir haben daher versucht, eine neue Reaktion, nämlich die Einwirkung einer Organomagnesiumverbindung auf Euxanthon heranzuziehen, um zu sehen, ob hier vielleicht das Euxanthon nicht in seiner normalen, sondern in seiner tautomeren Form reagieren würde. Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dimethyleuxanthon ist schon von v. Baeyer[3] im Zuge seiner umfassenden Untersuchungen über Triphenylcarbinolderivate studiert worden. Er erhielt hiebei das Dimethoxyphenylxanthydrol, welches durch vorsichtiges Schmelzen mit Antimonchlorid entmethyliert wurde. Wir ließen nun Phenylmagnesiumbromid auf freies Euxanthon einwirken. Da wir zu einem Körper gelangten, der mit dem Entmethylierungsprodukt v. Baeyers identisch war, so hatte das Euxanthon abermals auch diesem Reagens gegenüber in seiner normalen Form reagiert, und es ist daher die Frage nach der Ursache der Farbe des Euxanthons noch immer offen.

Wir möchten beiläufig erwähnen, daß noch eine zweite Möglichkeit der Umlagerung beim Euxanthon gegeben wäre, entsprechend der Formel



[1] B., *15*, 1678 (1882).

[2] Zerner, M. *31*, 797 (1910).

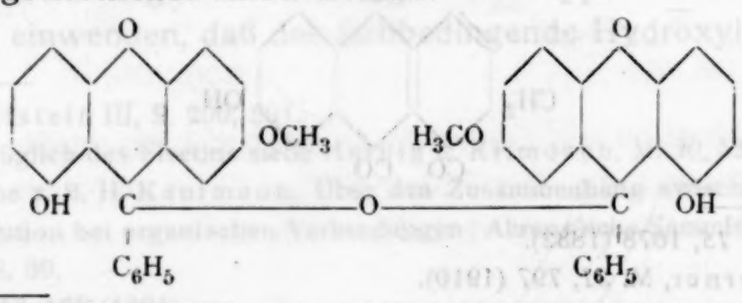
[3] Ann. *372*, 148 (1910); Aickelin, Inauguraldissertation, München 1908.

Man würde so zu einem Körper mit der Gruppe

gelangen, der insbesondere mit Rücksicht auf die enge Gruppierung des Moleküls farbig sein könnte. Allein wir konnten die der Karbonylgruppe benachbarte Methylengruppe nicht nachweisen.

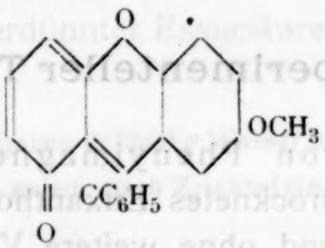
Kondensation mit Benzaldehyd fand in alkalischer Lösung weder bei Zimmertemperatur, noch bei 50° statt. Daß ein Oxim in alkalischer Lösung nicht entsteht, ist schon von Spiegler[1] gezeigt worden. Aber auch in Eisessig-Salzsäure konnten wir mit Amylnitrit weder zu einem Oxim, noch zu einem Isonitrosoderivat gelangen, erhielten vielmehr unverändertes Euxanthon zurück.

Die Produkte, welche man durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid und auch anderen Grignard'schen Verbindungen auf Euxanthon erhält, spalten spontan, wie schon v. Baeyer festgestellt hat, intramolekular Wasser ab und gehen in farbige, chinoide Produkte über. Ähnliche Erscheinungen sind auch von anderen Autoren an den oben erwähnten Körpern nahestehenden Oxytriphenylcarbinolderivaten konstatiert worden. Wir sind dieser Wasserabspaltung, und zwar insbesondere bei dem Produkt aus dem gelben 7-Methyläther des Euxanthons und Phenylmagnesiumbromid, näher getreten und haben zunächst das vakuumtrockene Produkt eingehender untersucht. Es entspricht nach Hydroxylzahl, empirischer Zusammensetzung und Molekulargewicht einem Körper, welcher auf 2 Mole 1 H_2O verloren hat und wir würden in Anbetracht der geringen Farbe dieses Produktes geneigt sein, ihm eine oxydartige Konstitution zu erteilen.

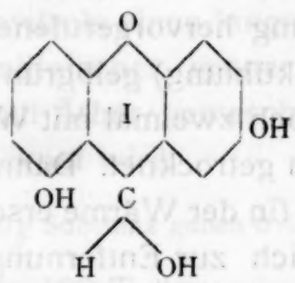


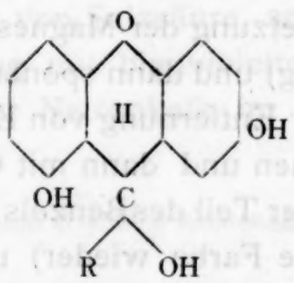
[1] B. *17*, 807 (1884).

Durch Erhitzen gelangt man zu einer Substanz, die noch mehr Wasser abgespalten hat, und zwar auf 1 Mol 1 H_2O, und tiefblau gefärbt ist. Sie stellt zweifellos ein Orthochinoid etwa von nachstehender Struktur dar, besitzt jedoch annähernd das vierfache Molekulargewicht.



Während also das benachbarte Hydroxyl mit dem am Zentralkohlenstoff des Triphenylcarbinols sitzenden Hydroxyl Wasser abspaltet, liefert der 1-Methyläther das normale, farblose, krystallisierte Karbinol. Auch bei der Reduktion, mit der wir uns ein wenig beschäftigt haben, begegnet man der gleichen Erscheinung. Wie man auf den ersten Blick sieht, muß Reduktion (I) und »Grignardierung« (II) zu ganz analogen Körpern führen.





Auch hier lieferte das unmethylierte Euxanthon und der 7-Methyläther gefärbte Produkte, die durch Wasserabspaltung aus dem ursprünglichen Reduktionsprodukt entstanden sind und im lufttrockenen Zustand etwa der Zusammensetzung 2 Mole 1 H_2O entsprechen. Zu diesem Resultat sind beim Euxanthon auch schon Salzmann und Wichelhaus[1] und Mann und Tollens[2] gelangt. Hingegen liefert der Dimethyläther das normale Reduktionsprodukt, ebenso zweifellos auch der 1-Methyläther. Leider läßt sich letzterer nicht glatt und quantitativ reduzieren und es war uns mangels an Material nicht

[1] B. *10*, 1398 (1877).

[2] Ann. *290*, 159 (1896).

möglich, das Reduktionsprodukt von unverändertem Äther zu trennen. Er gibt jedoch zweifellos ein ungefärbtes Produkt, so daß also auch in diesem Fall Wasserabspaltung bestimmt nicht eingetreten ist.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Euxanthon. 4*g* getrocknetes Euxanthon werden in zirka $1^1/_4$ *l* Benzol gelöst und ohne weitere Vorsichtsmaßregel zu einer aus 2·5 *g* Magnesium (etwa der doppelten theoretischen Menge), 20 *g* Brombenzol, etwas Jod und wenig Äther bereiteten Grignardlösung zufließen gelassen. Es tritt heftige Reaktion ein und an den Wänden scheidet sich alsbald ein grüner Niederschlag ab. Es wird noch 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbad gekocht und nach dem Erkalten in üblicher Weise, jedoch ohne Kühlung, mit verdünnter Essigsäure zersetzt. Die benzolische Schicht, die zunächst tiefblau gefärbt ist (wohl infolge der durch die Zersetzung der Magnesiumverbindung hervorgerufenen Erwärmung) und dann spontan (durch Abkühlung) gelbgrün wird, wird zur Entfernung von Essigsäure noch zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Dann wird ein großer Teil des Benzols abdestilliert (in der Wärme erscheint die blaue Farbe wieder) und schließlich zur Entfernung des Diphenyls im Wasserdampf destilliert. Da hiebei das zurückbleibende Produkt zu Klumpen erstarrt, ist es vorteilhaft, immer wieder etwas Benzol zur Lösung hinzuzufügen, um alles Diphenyl zu entfernen. Ist das geschehen, so wird der Kolbenrückstand gepulvert. Ausbeute 4 *g*.

Der feingepulverte Körper ist hellgrün gefärbt und wird beim Erhitzen dunkler, über grün blauschwarz; er löst sich in Benzol mit blauer Farbe (nur in sehr verdünnten Lösungen gelbgrün), ebenso in Aceton, Pyridin, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln, nur in Petroläther ist er ganz unlöslich. Ihn krystallisiert zu erhalten, ist uns auf keine Weise gelungen. Er schmilzt (Bloc Maquenne) bei zirka 260° (Aickelin 265°). In Kalilauge löst er sich mit rasch vergänglicher, grüner Farbe

und wird aus der dauernd gelben Lösung durch verdünnte Säuren flockig gefällt. Die Lösung zeigt hiebei die schön violettrote Farbe der Xanthyliumsalze, die erst bei außerordentlich starker Verdünnung verschwindet.

Zur Analyse wurde ein Präparat verwendet, das in Kalilauge gelöst, mit verdünnter Essigsäure gefällt und bei 120° getrocknet war.

I. 0·1227 *g* Substanz gaben 0·0503 *g* Wasser und 0·3559 *g* Kohlensäure.

II. 0·2052 *g* Substanz gaben nach Zerewitinoff 17·4 *cm*³ Methan (28°, 746 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{12}O_3$
	I	II	
C	79·11	—	79·14
H	4·59	—	4·20
OH	—	5·64	5·90

Leitet man in die benzolische Lösung des Dioxyphenylxanthydrols einen langsamen Strom von Salzsäure, so fällt ein krystallinischer, grüner Niederschlag mit blauviolettem Stich, der mit Äther gewaschen und über Natronkalk im Vakuum getrocknet wird.

0·1780 *g* Substanz gaben 0·0620 *g* Wasser und 0·4590 *g* Kohlensäure.

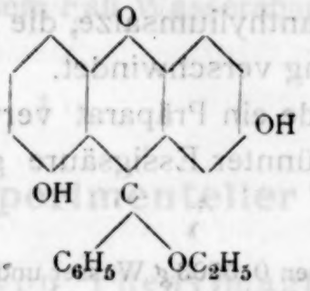
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{13}O_3Cl$
C	70·33	70·27
H	3·90	4·00

Wie aus der erwähnten Beschreibung ersichtlich ist, sind der von Aickelin[1] durch Entmethylieren des Dimethoxyphenylxanthydrols und der von uns aus Phenylmagnesiumbromid und Euxanthon erhaltene Körper sowie die zugehörigen Chlorhydrate außerordentlich ähnlich und ihre Identität höchstwahrscheinlich. Zur völligen Sicherstellung derselben haben

[1] Loc. cit.

wir aus dem eben beschriebenen Chlorhydrat des Dioxyphenylxanthhydrols nach der Vorschrift von Aickelin den Äthyläther



hergestellt. Die Erscheinungen bei dieser Reaktion waren völlig die von Aickelin beschriebenen und das Reaktionsprodukt schmolz nach vorheriger Blaufärbung unter Aufschäumen bei 115 bis 116° (Aickelin 118 bis 120°). Es kann also an der Identität kein Zweifel bestehen.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf die beiden Methyläther des Euxanthons. Das 7-Methoxy 1-Oxyphenylxanthydrol wird in ganz analoger Weise wie der methylfreie Körper gewonnen. Fällt man die ätherische oder benzolische Lösung mit Petroläther und entfernt die allerersten Fällungen, so erhält man einen zwar nicht krystallinischen, aber gut filtrierbaren, in allen organischen Solventien, ausgenommen Ligroin, sehr leicht löslichen, hellgrünen Niederschlag. Beim Erwärmen färbt er sich über grün, lichtblau bis dunkelblau; Lösungen der Substanz sind in der Kälte hellblau und färben sich beim Erwärmen dunkel.

Eine Probe dieser Substanz, welche aus benzolischer Lösung durch Petroläther gefällt und im Vakuum getrocknet war, lieferte folgende analytischen Werte:

I. 6·095 *mg* Substanz gaben nach Pregl 2·76 *mg* Wasser und 17·29 *mg* Kohlensäure.

II. 0·2279 *g* Substanz gaben nach Zerewitinoff 18 cm^3 Methan (21°, 744·5 *mm*).

III. 0·1994 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1490 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{40}H_{30}O_7$
	I	II	III	
C	77·36	—	—	77·17
H	5·07	—	—	4·82
OH	—	5·37	—	5·62
OCH_3	—	—	9·87	9·97

0·2484 *g* Substanz, gelöst in 17·8194 *g* Benzol, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·113°.

	Gefunden	Berechnet
Mol	620	622

Die Analyse zeigt klar, daß die vakuumtrockene Substanz, wie schon in der Einleitung gesagt wurde, auf 2 Mole 1 H_2O verloren hat. Es wurde auch noch von einer Substanz anderer Provenienz, dem direkten Rückstand der Wasserdampfdestillation nach Vertreibung des Diphenyls, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, eine Hydroxylbestimmung ausgeführt.

0·2493 *g* Substanz gaben nach Zerewitinoff 24·6 cm^3 Methan (28°, 747 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{30}O_7$
OH	6·58	5·62

Trocknet man diese Substanz bei 90° bis zur Gewichtskonstanz, wobei sie dunkelblau wird, so verliert sie noch Wasser und polymerisiert sich zugleich weiter. Es resultiert ein Körper, der auf 1 Mol 1 H_2O verloren hat.

8·77 *mg* Substanz gaben nach Pregl 4·02 *mg* Wasser und 25.305 *mg* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$
C	78·69	79·46
H	5·13	4·64

Die Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff gab ein negatives Resultat.

0·1046 *g* in 17.4724 *g* Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·026°.

	Gefunden
Mol	1152

Wenn wir auch dieser Molekulargewichtsbestimmung kein allzu großes Gewicht beilegen wollen, so beweist sie doch, daß weitere Polymerisation eingetreten ist.

Wesentlich verschieden von dem eben beschriebenen Körper verhält sich das aus dem weißen Euxanthonmethyläther und Phenylmagnesiumbromid erhaltene 1-Methoxy 7-Oxyphenylxanthydrol. Zur Darstellung wurde in diesem Falle der feingepulverte Äther direkt in die mit Benzol versetzte Grignardlösung eingetragen. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Essigsäure und Destillation im Dampfstrom wird das Reaktionsprodukt aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält farblose rhombische Tafeln, die bei 179° unter Zersetzung schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit tiefroter Farbe. Auf Wasserzusatz entsteht zwar rasch eine Trübung, jedoch verschwindet die Farbe erst bei außerordentlich großer Verdünnung.

Die Ausbeute ist gut, nur bleibt ein Teil des Äthers wegen seiner Schwerlöslichkeit unangegriffen, kann jedoch leicht durch Filtration zurückgewonnen werden.

I. 8·34 *mg* Substanz gaben bei 100° getrocknet nach Pregl 3·45 *mg* Wasser und 22·87 *mg* Kohlensäure.

II. 0·0803 *g* Substanz gaben bei 100° getrocknet nach Zerewitinoff 13·2 cm^3 Methan (26°, 739·5 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4$
	I.	II.	
C	74·79	—	75·00
H	4·63	—	5·00
OH	—	10·92	10·62

Es hat sich also in diesem Fall das normale Karbinol gebildet, welches keine Tendenz zur intramolekularen Wasserabspaltung zeigt.

Dioxymethylxanthydrol. 3 *g* Euxanthon werden in benzolischer Lösung auf eine Grignardlösung aus 2 *g* Magnesium und 14 *g* Jodmethyl einwirken gelassen. Die Erscheinungen sind im wesentlichen dieselben wie bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid. Beim Versetzen mit Wasser erhält man eine Grün-, beim Versetzen mit Eisessig Rotfärbung, die auf Wasserzusatz verschwindet. Es wird mit verdünnter Essigsäure zersetzt und die gelbe Benzolschicht abgehoben, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und stark eingeengt. Dann wird mit Petroläther gefällt, wodurch man einen nahezu

farblosen, zwar amorphen, sich aber sehr rasch absetzenden Niederschlag erhält. (Ausbeute 2 *g*). Der Körper ist in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löslich, ebenso, nur bedeutend schwerer, in konzentrierter Salzsäure, die Färbung verschwindet erst bei sehr starker Verdünnung. In konzentrierter Salpetersäure erhält man gleichfalls zunächst Rotfärbung, die jedoch momentan in Grün umschlägt und beim Verdünnen gelb wird. Sehr charakteristisch ist die Reaktion mit Eisessig. In der Kälte löst sich die Substanz darin mit hellgelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung hellviolettrot mit prachtvoll grüner Fluoreszenz. Setzt man vorsichtig Wasser zu, so schlägt die Farbe in Weinrot um und wird zunächst bei weiterem Wasserzusatz immer intensiver. Fügt man noch mehr Wasser zu, so trübt sich die Lösung und die Farbe verschwindet. In verdünnter Kalilauge löst sich die Substanz mit hellgelber Farbe und wird durch Säuren daraus flockig gefällt. Auch in verdünnter Natriumcarbonatlösung ist der Körper beim Erwärmen etwas mit gelber Farbe löslich. In sämtlichen gangbaren organischen Lösungsmitteln löst sich die Substanz sehr leicht schon in der Kälte, nur in Petroläther ist sie unlöslich. Die alkoholisch-wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Krystallisiert konnte auch diese Substanz nicht erhalten werden.

Im Kapillarrohr erhitzt, sintert die Substanz unter Dunkelfärbung bei 83° und schmilzt bei 136° unter Zersetzung zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Zur Analyse wurde der Körper in Benzol gelöst, von wenig Ungelöstem filtriert, mit Petroläther gefällt und im Vakuum über Paraffin getrocknet. Diese Substanz hat auf 2 Mole 1 H_2O abgespalten, scheint jedoch noch 1 Mol »Krystallbenzol« festzuhalten.

I. 0·1615 *g* Substanz gaben 0·0707 *g* Wasser und 0·4377 *g* Kohlensäure.

II. 0·1704 *g* Substanz gaben nach Zerewitinoff 28·5 cm^3 Methan (19·5°, 749 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{22}O_7+C_6H_6$
	I	II	
C	73·91	—	74·45
H	4·86	—	5·11
OH	—	11·50	12·40

Das zugehörige Chlorhydrat wird durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Karbinols in schönen, dunkelroten Krystallen mit blauem Reflex erhalten. Dieselben sintern bei 193° und schmelzen bei 195 bis 197° unter Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

I. 0·1565 *g* Substanz bei 90° getrocknet, gaben 0·0646 *g* Wasser und 0·3699 *g* Kohlensäure.

II. 0·1667 *g* Substanz bei 90° getrocknet, gaben 0·0620 *g* Wasser und 0·3941 *g* Kohlensäure.

III. 0·3185 *g* Substanz bei 90° getrocknet, gaben mit Kalk geglüht 0·1621 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3Cl$
	I	II	III	
C	64·46	64·47	—	64·00
H	4·62	4·14	—	4·19
Cl	—	—	12·60	13·50

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und etwas zu geringe Chlorgehalt erklärt sich wohl daraus, daß das ausfallende Chlorhydrat etwas unzersetztes Karbinol mitreißt und der Salzbildung entzieht.

Reduktion des Euxanthons und seiner Methyläther. Die Reduktion des Euxanthons mittels Natriumamalgam in wässeriger Lösung wurde bereits von Salzmann und Wichelhaus[1] und von Mann und Tollens[1] untersucht und hiebei ein violetter, bloß in Alkohol und Chloroform löslicher Körper erhalten, von dem Salzmann und Wichelhaus sagen »sein Verhalten erinnert an Hydrochinon und die Bildung des Chinhydrons, das dem letzteren entsprechende Zwischenprodukt liegt offenbar in dem schwarz-violetten Körper vor, welcher durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft sich bildet«.

Wir haben ganz ähnliche Erscheinungen auch beim 7-Methyleuxanthon beobachtet. Auch hier entsteht ein schmutzig grauvioletter Niederschlag, der noch weniger praktikabel ist, als das Reduktionsprodukt des Euxanthons. Wir glauben jedoch nicht, daß dieser Körper ein Oxydationsprodukt des primär entstehen-

[1] Loc. cit.

den Alkohols ist, denn sonst wäre kein Grund vorhanden, daß sich der Dimethyläther und insbesondere der 1-Methyläther des Euxanthons wesentlich anders verhält. Es handelt sich vielmehr um eine Wasserabspaltung aus der Gruppe CHOH des primär gebildeten Reduktionsproduktes mit dem benachbarten freien Hydroxyl.

Zur Reduktion des Dimethyläthers werden 2 *g* dieses Körpers in zirka 120 cm^3 50-prozentigem Alkohol gelöst und 140 *g* dreiprozentiges Natriumamalgam zugefügt. Nach halbstündigem Kochen auf dem Wasserbad ist die ursprünglich etwas gelbe Lösung vollkommen farblos. Es wird noch 50 *g* Natriumamalgam zugegeben, neuerlich 3 Stunden gekocht, dann vom Quecksilber abgegossen und mit viel Wasser nachgewaschen. Nach dem Erkalten hat sich ein Haufen von silberweißen Nadeln ausgeschieden, die zur weiteren Reinigung nach der Angabe von R. Meyer und Saul[1] für das Xanthydrol in Alkohol gelöst und in Wasser filtriert werden. Der Körper scheidet sich da zunächst ölig ab, erstarrt jedoch alsbald zu feinen, langen Nadeln. Schmelzpunkt 74 bis 76°. Die Substanz ist in den gangbaren organischen Solventien, ausgenommen Äther und Petroläther, leicht löslich. Mit Mineralsäuren gibt sie eine schöne blutrote Färbung, auch mit Eisessig.

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz gab folgende Werte:

I. 0·1423 *g* Substanz gaben 0·0692 *g* Wasser und 0·3645 *g* Kohlensäure.

II. 0·1817 *g* Substanz gaben nach Zerewitinoff 20·2 cm^3 Methan (28°, 745 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4$
	I	II	
C	69·86	—	69·77
H	5·44	—	5·43
OH	—	7·39	6·59

Bei der auf analoge Weise in alkoholisch-wässeriger Lösung durchgeführten Reduktion des weißen 1-Methyläthers des Euxanthons (hier muß natürlich zur Fällung des Reduktions-

[1] B. *26*, 1276 (1893).

produktes angesäuert werden, wobei Rotfärbung eintritt) erhielten wir ein Gemisch von unreduziertem und reduziertem Produkt, wie der unscharfe Schmelzpunkt (sintert 150°, schmilzt 225 bis 230°, es tritt beim Erhitzen im Kapillarrohr wohl auch Reoxydation ein) und die analytischen Daten zeigen. Insbesondere ergab die Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff 9·45%, während sich für das Ausgangsprodukt 7·00% und für das vollkommen reduzierte Produkt 13·93% berechnet. Eine abermalige Reduktion des zuerst erhaltenen Produktes führte nicht weiter und wir hatten leider zu wenig Material, um eine Trennung durchzuführen. Es ist jedoch gewiß, daß in diesem Fall kein gefärbtes Reduktionsprodukt entsteht, daß also auch hier, weil nur das metaständige Hydroxyl frei ist, die Tendenz zur Wasserabspaltung nicht mehr besteht.

Beiträge zur Kenntnis periodischer Erscheinungen in der Chemie

von

R. Kremann.

(Mit 8 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Es ist bei den allermeisten chemischen Vorgängen die Regel, daß der Reaktionsverlauf assymptotisch dem Endzustand sich nähert. Ausnahmen hiervon bilden die Fälle, in denen eine periodische Folge von Reaktionsmaximum und -minimum beobachtet wurde. Diese Fälle lassen sich in mehrere Gruppen teilen. Man beobachtet einmal, daß die rein chemische, beziehungsweise anodische Auflösung bei gewissen Metallen mit periodisch sich ändernder Geschwindigkeit erfolgen kann. Solche Metalle sind vor allen das Eisen und das Chrom, Metalle, die in einem aktiven und einem passiven Zustand vorkommen.

Diese Eigenschaft ist besonders beim Eisen stark ausgeprägt und es ist nach Versuchen von Adler [1] wahrscheinlich, daß ein geringerer oder höherer Eisengehalt stets die Ursache der Erscheinung der periodischen Auflösung anderer Metalle ist. Einer anderen Gruppe periodischer Erscheinungen gehört die von Bredig und seinen Schülern [2] aufgefundene und genau studierte periodische Kontaktkatalyse des Hydroperoxyds an Quecksilberfläche dar, die nach Antropoff[3] eine intermittierende Elektrolyse des Hydroperoxyds darstellt. Sieht man von

---

[1] Zs. für phys. Chem., *80*, 385 bis 411.

[2] Bredig u. Weinmayer. Zs. für phys. Chem., *42*, 602, Wilke, Dissertation, Heidelberg.

[3] Zs. für phys. Chem., *62*, 513 bis 588.

der von Wedekind beobachteten periodischen Zerstäubungserscheinung beim Waschen des Zirkonnitrids $Zr_2 Nr_3$ ab,[1] so gehören alle übrigen Beobachtungen periodischer Erscheinungen in der Chemie in eine dritte Gruppe, und zwar der periodischen Erscheinung bei der Elektrolyse, wobei es sich um die periodisch wiederkehrende Bildung und Lösung eines Stoffes durch Elektrolyse handelt. Hierher gehören vor allen die sogenannte schwingende Schwefelelektrode,[2] die sich bei der Elektrolyse von Alkalisulfidlösungen ausbildet, die schwingende Jodelektrode bei der Elektrolyse von Alkalijodiden[3] und die schwingende Sauerstoff(oxyd)elektrode, die Thiel, Windelschmidt und Dietrich[4] auffanden, beziehungsweise untersuchten. Andere hierher gehörige Phänomene sind teils weniger ausführlich untersucht worden, teils soll im folgenden über solche zusammenfassend berichtet werden, wie sie gelegentlich anderer, später mitzuteilender Versuche beobachtet worden waren. Alle Erscheinungen dieser Gruppe sind zweifelsohne darauf zurückzuführen, daß bei der periodischen Abscheidung und Lösung von Stoffen an der betreffenden Elektrode ein periodisch wechselnder Übergangswiderstand sich ausbildet oder das Elektrodenpotential als solches einen periodisch wechselnden Wert aufweist. Hand in Hand gehen damit periodische Schwankungen der Stromstärke, beziehungsweise der Badspannung.

I. Der Temperatureinfluß auf das Phänomen der schwingenden Schwefelelektrode.

Bei allen oben erwähnten periodischen Erscheinungen macht sich der Einfluß der Temperatur dahin bemerkbar, daß innerhalb gewisser Grenzen ceteris paribus Temperatursteigerung die Schwingungszahl erhöht, sinkende Temperatur dieselbe vermindert. Daher ist das Temperaturintervall, innerhalb dessen

[1] Zs. für anorg. Chem., *45*, 387.

[2] F. W. Küster. Zs. für anorg. Chem., *46*, 113.

[3] R. Kremann u. R. Schoulz, Monatshefte *33*, 1291.

[4] Dissertation Windelschmidt, Münster 1907 u. Dietrich, Dissertation Münster 1910.

in den verschiedensten Fällen periodische Erscheinungen auftreten, ein ziemlich enges, indem einerseits bei zu hoher Temperatur die Perioden so schnell, anderseits bei zu niedriger Temperatur so langsam erfolgen, daß man des periodischen Charakters der Reaktion in beiden Fällen aus entgegengesetzten Gründen nicht mehr gewahr wird.

Ähnliche Erscheinungen sind von F. W. Küster bei der schwingenden Schwefelelektrode gleichfalls beobachtet worden. Wie oben erwähnt bildet sich dieses Phänomen bei der Elektrolyse von Alkalisulfidlösungen aus und ist auf eine periodisch abwechselnde Abscheidung von Schwefel und Lösung desselben unter Polysulfidbildung an der Anode zurückzuführen. In den Zeitmomenten, in denen die Anode schwefelbedeckt ist, bildet sich dort ein Übergangswiderstand aus, der stromschwächend wirkt. Derselbe wird wieder aufgehoben dadurch, daß nach einiger Zeit der Schwefel durch die zugewanderten Sulfidionen unter Polysulfidbildung gelöst wird. Damit steigt die Stromstärke wieder an und das Spiel wiederholt sich periodisch. Die am angebenen Orte mitgeteilten Beobachtungen über den Temperatureinfluß auf dieses Phänomen beziehen sich aber auf Bedingungen, bei denen gleichzeitig die Spannung und Stromstärke geändert worden waren, indem festgestellt werden konnte, daß je höher die Temperatur ist, desto größer die Stromdichte sein muß, um Schwingungen hervorzurufen. Es schien aber von Interesse, den Temperatureinfluß auf das Schwingungsphänomen für sich, d. h. unter gleichen äußeren Bedingungen zu untersuchen. Es war nach früher Gesagtem von vornherein zu erwarten, daß unter Versuchsbedingungen, bei denen periodische Schwingungen der Stromstärke und der Badspannung bei der Elektrolyse von Natriumsulfidlösung eintreten, mit steigender Temperatur die Schwingungszahl immer mehr zunehmen würde, bis die Schwingungen bei einer bestimmten Maximaltemperatur wieder aufhören würden. Beim Absinken der Temperatur müßten dann die Schwingungen sich wieder einstellen, indem sich deren Schwingungszahl allmählich verringert. Zur Prüfung der obwaltenden Umstände wurde eine 5n. Natriumsulfidlösung mit einer Stromstärke von 1·5 Ampère bei Zimmer-

temperatur elektrolysiert, bis periodische Änderungen der Stromstärke auftraten. Als Elektroden dienten eine rauhe Platinanode von 5 cm^2 zwischen zwei Platinkathoden. Die Badspannung betrug 1·75 Volt. Die Registrierung der Stromstärke erfolgte mittels des Küster'schen Hitzdrahtinstrumentes, das in der Arbeit von mir und R. Schoulz (Monatsheft für Chemie, *33*, 1291) ausführlich beschrieben wurde. Bemerkt sei nur noch nachträglich, daß die Geschwindigkeit n der Walze und damit des Papierstreifens zur Registrierung bei diesem Versuch sowie denen von mir und Schoulz 2 *cm* in der Minute betrug. Sobald die Schwingungen eingetreten waren, wurde die Temperatur der Elektrolysierzelle allmählich gesteigert. Wie man aus dem in beistehender Fig. 1 wiedergegebenen, durch das Hitzdrahtinstrument aufgezeichneten Zeit-Stromstärkediagramm sieht, folgen mit steigender Temperatur die Schwingungen immer rascher aufeinander, indem die Amplitute gleichzeitig kleiner wird, und hören bei 55° auf. Läßt man nun die Temperatur wieder absinken, treten die Schwingungen wieder auf. Sie folgen mit sinkender Temperatur in immer größeren Intervallen aufeinander, bis schließlich nach einiger Zeit, wie stets in diesen Fällen, »Einschlafen« eintritt. Die eingangs vermutete Erscheinung ließ sich also realisieren und zeigt, daß bei der schwingenden Schwefelelektrode der Temperatureinfluß ein ganz gleicher ist, wie bei allen anderen periodischen Erscheinungen in der Chemie. Denselben Gang des Temperatureinflusses beobachteten wir auch bei zahlreichen physiologischen Prozessen, die periodisch verlaufen, die, wie dies Bredig so schön ausführt, überhaupt eine große Analogie zu den rein chemischen periodischen Erscheinungen zeigen.

II. Die schwingende Wasserstoffelektrode.

Periodische Erscheinungen, die auf der kathodischen Wasserstoffabscheidung bei der Elektrolyse beruhen, hat als Erster Coehn[1] bei der elektrolytischen Herstellung von Amalgamen beobachtet und mitgeteilt. Er hat die Beobachtung gemacht, daß das als Kathode in einer Alkalisalzlösung dienende

[1] Zs. für Elek., *7*, 633.

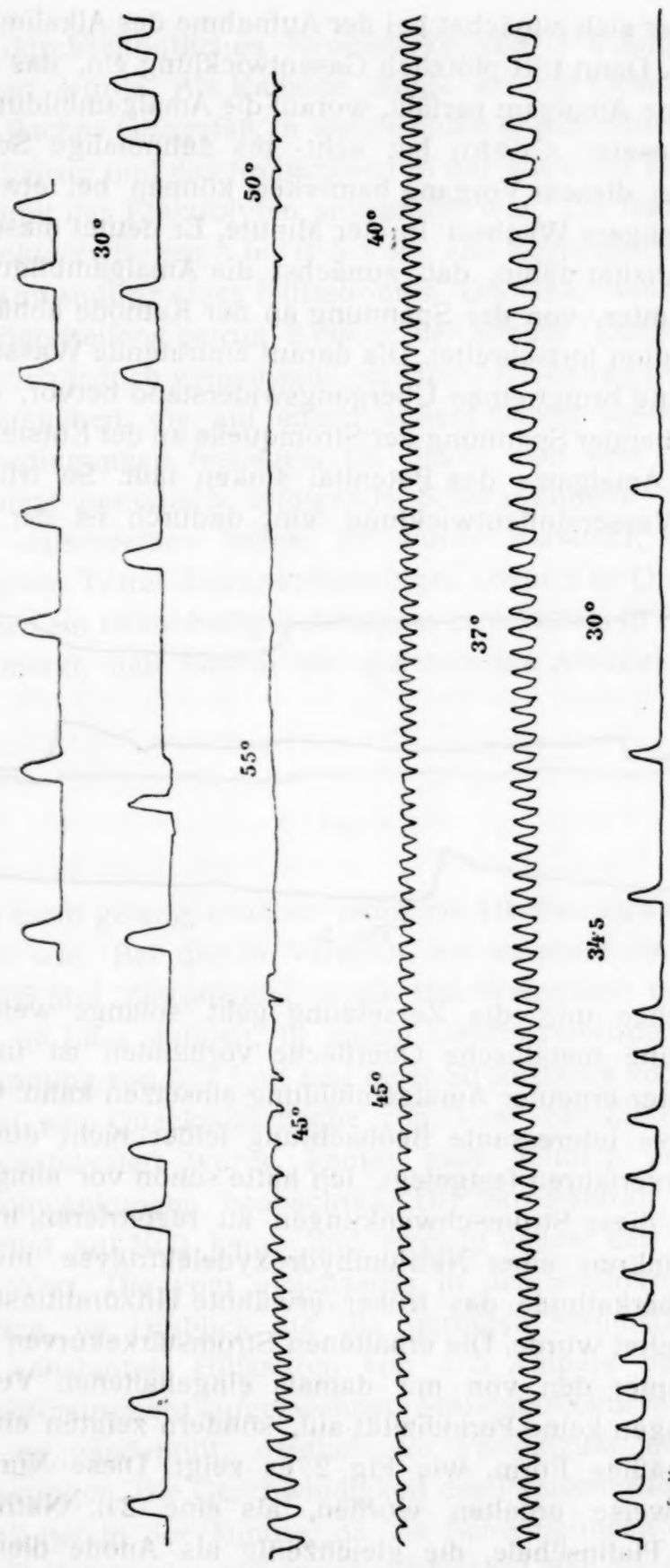


Fig. 1.

Quecksilber sich zunächst bei der Aufnahme des Alkalimetalles grau färbt. Dann tritt plötzlich Gasentwicklung ein, das vorher entstandene Amalgam zerfällt, worauf die Amalgambildung von neuem einsetzt. Coehn hat acht- bis zehnmalige Schwankungen bei diesem Vorgang bemerken können bei etwa vier- bis fünfmaligem Wechsel in der Minute. Er deutet diesen Fall von Periodizität dahin, daß zunächst die Amalgambildung bis zu bestimmter, von der Spannung an der Kathode abhängiger Konzentration fortschreitet. Die darauf eintretende Wasserstoffentwicklung bringt einen Übergangswiderstand hervor, der bei gleichbleibender Spannung der Stromquelle an der Entstehungsstelle des Amalgams das Potential sinken läßt. So tritt stürmische Wasserstoffentwicklung ein; dadurch ist der Strom

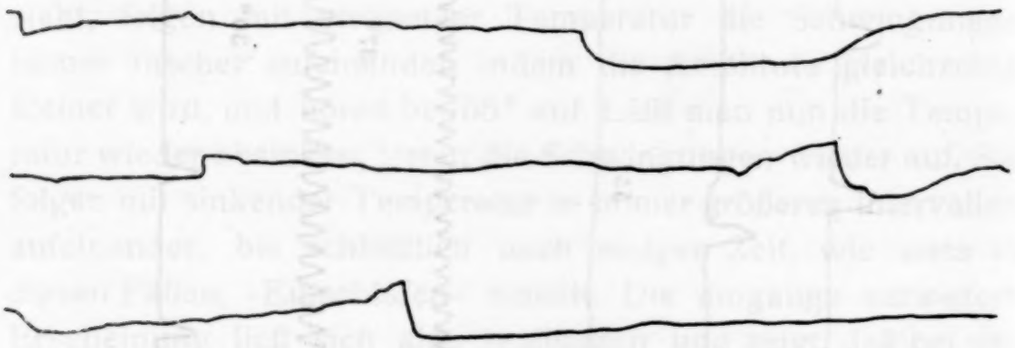


Fig. 2.

unterbrochen und die Zersetzung geht solange weiter, bis wieder eine metallische Oberfläche vorhanden ist und der Strom unter erneuter Amalgambildung einsetzen kann. Coehn hatte diese interessante Beobachtung leider nicht durch ein Registrierverfahren festgelegt. Ich hatte schon vor einiger Zeit versucht, diese Stromschwankungen zu registrieren, indem in den Stromkreis einer Natriumhydroxydelektrolyse mit einer Quecksilberkathode das früher erwähnte Hitzdrahtinstrument eingeschaltet wurde. Die erhaltenen Stromstärkekurven wiesen jedoch unter den von mir damals eingehaltenen Versuchsbedingungen keine Periodizität auf, sondern zeigten eine ganz unregelmäßige Form, wie Fig. 2 es zeigt. Diese Kurve war beispielsweise erhalten worden, als eine 2 n. Natronlauge in einer Platinschale, die gleichzeitig als Anode diente, mit

einer durchschnittlichen Stromstärke von 1·1 Ampère elektrolysiert wurde. Als Kathode diente ein mit Quecksilber gefülltes flaches Glasgefäß, in welchem die Quecksilberoberfläche 1 cm^2 betrug und das freihängend in der Mitte der Platinschale und damit des Elektrolyten angebracht war. Die Badspannung schwankte zwischen 5 bis 6·5 Volt. Die Registrierung erfolgte ohne Anwendung eines Hilfsstromes. Die Geschwindigkeit des Registrierstreifens betrug 2 *cm* in der Minute. Zufälligerweise konnte ich jedoch gemeinsam mit Herrn J. Lorber gelegentlich von Versuchen, die auf einem andern Gebiet lagen, die Versuchsbedingungen festlegen, bei denen sich vom Hitzdrahtinstrument periodisch erfolgende Schwankungen der Stromstärke aufschreiben ließen. Es wurde versucht, aus einer alkalischen Tatrat-Zirkonsulfathaltigen Lösung an Quecksilberkathoden ein zirkonhaltiges Amalgam zu erhalten. In Parenthese sei bemerkt, daß hierbei die gleichzeitige Abscheidung von

Fig. 3.

Zirkon nicht gelang, sondern lediglich Alkaliamalgam erhalten worden war. Bei diesem Versuch, bei welchem eine Lösung, die 0·25 Mol Zirkonsulfat, 0·25 Mol Weinsäure und 3 Mol NaOH im Liter enthielt, in einem Elektrolysiertrog mit einer Badspannung von 5·7 Volt und einer Stromstärke von 0·2 Ampère auf eine Quecksilberfläche von 1 cm^2 bei Zimmertemperatur elektolysiert wurde, konnte man deutlich periodische Stromschwankungen beobachten. Die Stromstärke sinkt abwechselnd auf Null herab und erreicht wieder den ursprünglichen Wert. Die vom gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten, im Hinblick auf die geringen Stromstärken mit einem konstanten Hilfsstrom von 1·5 Ampère beschickten Hitzdrahtinstrument aufgezeichnete Stromstärkekurve zeigt, wie Fig. 3 es wiedergibt, deutlich die Periodizität der Stromschwankungen. Die Geschwindigkeit des Papierstreifens betrug hier 0·2 *cm* in der Minute, da die Schwingungen in relativ großen Zeitabständen aufeinander folgten. Über die Größe der

Stromstärkeänderungen, wie sie diese Figur wie die beiden folgenden zeigen, gibt das Eichungsdiagramm der Fig. 4 Aufschluß, das die Ausschläge des Schreibhebels bei stufenweiser Steigerung, beziehungsweise stufenweisem Rückgang der Stromstärke über den dem Hilfsstrom entsprechenden Wert von 1·5 Ampère in Intervallen von je 0·1 Ampère wiedergibt.

Es ist nun auf der Hand liegend, daß diese beobachteten periodischen Erscheinungen, zumal eine Zirkonabscheidung im Amalgam nicht zu beobachten war, mit dem von Coehn beschriebenen Phänomen identisch ist. Daß dies in der Tat zutreffend war, zeigte der Umstand, daß sowohl eine Lösung, die kein Zirkonsulfat, sondern nur 0·25 Mol Weinsäure und 3 Mol NaOH im Liter, aber auch eine solche, die nur 3 Mol NaOH im Liter enthielt, unter den gleichen Versuchsbedingungen gleichfalls periodische Änderungen der Stromstärke aufweisen, wie Fig. 5 und Fig 6 es zeigen. Besonders der in Fig. 6 gegebene Kurvenverlauf, welcher der Elektolyse einer bloß NaOH enthaltenden Lösung entspricht, beweist deutlich, daß das beobachtete Phänomen nur auf wechselnde Bildung und wechselnden Zerfall von Natriumamalgam im Sinne Coehn's zurückzuführen ist. Vergleicht man jedoch die drei genannten Stromstärkekurven, so sieht man,

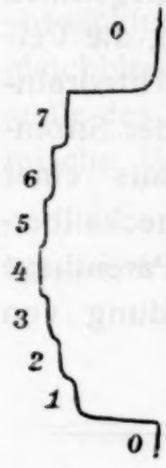


Fig. 4.

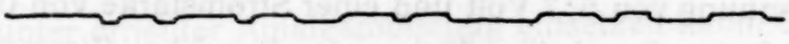


Fig. 5.

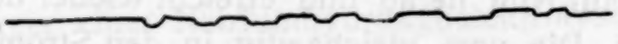


Fig. 6.

daß die früher erwähnten Zusätze 0·25 Mol Weinsäure im Liter und in weitaus stärkerem Maße der gleichzeitige Gehalt von Zirkonsulfat von 0·25 Mol im Liter in der 3 molekularen NaOH-Lösung einen Einfluß auf das Phänomen in der Richtung ausübt, daß die Schwingungsdauer verlängert wird, die

Kurven in die Länge gezogen erscheinen. Beachtenswert ist bei allen Kurven, daß sowohl der Abfall als auch der Anstieg der Stromstärke nicht allmählich sondern ruckweise erfolgt. Da es sich bei dieser Art von periodischen Erscheinungen, wie sie von Coehn und uns beschrieben wurde, um eine periodisch eintretende Entwicklung von Wasserstoff handelt, sei für dieses Phänomen aus Analogiegründen die Bezeichnung: »schwingende Wasserstoffelektrode« vorzuschlagen.

III. Die periodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse einer Ferri-Nickelsulfat-Lösung.

Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse einer Ferri-Nickelsulfatlösung habe ich gemeinsam mit C. Th. Suchy beobachten können. Es war der Versuch angestellt worden, durch Elektrolyse einer 0·45 Mol Ferrisulfat und 0·6 Mol $NiSO_4$ im Liter enthaltenden Lösung in einem Glastrog von 20 *cm* Länge, je 9 *cm* Höhe und Breite unter Anwendung einer Kohlenanode und einer graphitierten Eisenkathode von je 0·15 cm^2 und einer Stromstärke von 0·3 Ampère eine Eisen-Nickellegierung abzuscheiden. Die beiden Elektroden waren gleichzeitig mit weiten Glasröhren umgeben, die, sich nach oben verjüngend, zu Eudiometerröhren führten, um die Elektrodengase auffangen und messen zu können. Während die hauptsächliche Stromarbeit in der Reduktion von Ferrisalz bestand, gelang es in der Tat mit einer Stromausbeute von 12 bis 15% eine rund 50prozentige Eisen-Nickellegierung abzuscheiden, worüber später noch im Detail berichtet werden soll. Bemerkenswert im Hinblick auf vorliegende Mitteilung ist, daß stets etwa drei Stunden nach Beginn der Elektrolyse Stromschwankungen periodischer Natur eintraten, indem in periodisch wiederkehrender Reihenfolge die Stromstärke praktisch auf Null herabging und wieder auf 0·3 Ampère sich einstellte. Um den Sitz der Erscheinung festzustellen, haben wir das Potential an der Anode und der Kathode gegen eine 1 n-Kalomel-Normalelektrode im Strommaximum und im Strominimum gemessen. Während das Anodenpotential ziemlich konstant blieb, änderte sich das Potential an der Kathode synchron mit der Stromstärke, wie folgende tabellarische Übersicht zeigt:

Zeit nach je Minuten	Stromstärke	$\overset{-}{\text{Kathode}}$ $\overset{+}{\text{Normal-elektrode}}$	Potential an der Kathode (NE = —0·283 Volt)
3	0·3	0·426 Volt	0·143 Volt
7	— 0·0	0·457	0·174
6	0·3	0·424	0·143
6	— 0·0	0·460	0·177
5	0·3	0·440	0·157
7	— 0·0	0·466	0·183
7	0·3	0·443	0·160
6	— 0·0	0·470	0·187
6	0·3	0·449	0·166
8	— 0·0	0·478	0·195

Dem Strommminimum entspricht ein elektropositiverer Wert als dem Strommaximum. Dieses Verhalten ist ganz deutlich ausgeprägt, wie beistehende Fig. 7 es zeigt. Das Zeitstrom-

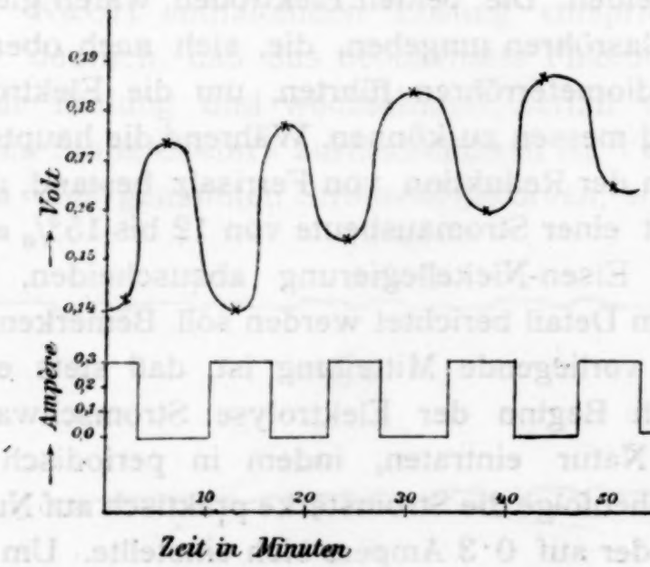


Fig. 7.

stärkediagramm ist nur ein ganz schematisches, da es sich auf rohe, makroskopische Zeit- und Stromintensitätsmessungen gründet, wie sie bei den ersten Versuchen beobachtet wurden. Bei öfterer Wiederholung des Versuches konnte gezeigt werden,

daß diese Stromschwankungen stets reproduzierbar waren. Bei den Versuchen, die Stromschwankungen mit dem Küster'schen Hitzdrahtinstrument zu registrieren, wobei mit einem Hilfsstrom von 1 Ampère und einer Geschwindigkeit der Walze von 0·2 *cm* in der Minute gearbeitet wurde, ergab sich, wie beistehende Fig. 8 zeigt, daß nach längerer Elektolysendauer die Stromschwankungen innerhalb einer gewissen Fehlergrenze als periodisch angesprochen werden können.

Ferner konnte festgestellt werden, daß diese periodischen Erscheinungen an die gleichzeitige Anwesenheit von Ferrisulfat

Fig. 8.

und Nickelsulfat in der Lösung gebunden ist, indem die beschriebenen periodischen Erscheinungen nicht eintreten, sobald unter sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen nur Ferrisalz allein oder Nickelsalz allein in Lösung ist. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die abgeschiedene Legierung als solche oder in Kombination mit der graphitierten Eisenelektrode die Ursache der Erscheinung ist, wenngleich eine Theorie der Erscheinung nicht zu geben ist. Man dürfte aber vermuten können, daß die beschriebene periodische Erscheinung möglicherweise in der abwechselnden Lösung und Niederschlagung der Nickel-Eisenlegierung, vielleicht infolge der Ausbildung einer Art Lokalelement an der Kathode zu erklären ist.

Über die Einwirkung von Dimethylanilin auf 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitraminoanthrachinon

von

Alois Zinke.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Aus ihren Beobachtungen über die Einwirkung von siedendem Dimethylanilin auf 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitraminoanthrachinon haben Scholl und Krieger[1] den Schluß gezogen, daß die Nitraminogruppen zunächst durch Azoxydimethylanilingruppen $—N_2O.C_6H_4.N.(CH_3)_2$ ersetzt werden, daß aber das so gebildete primäre Reaktionsprodukt für sich über 200° erhitzt oder mit siedendem Nitrobenzol behandelt die Azoxydimethylanilinreste unter der reduzierenden Wirkung der Methyle, die dabei in Formaldehyd übergehen, gegen Amidogruppen austauscht und in 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,8-diaminoanthrachinon übergeht. Während die Annahme über die Natur des Endproduktes nicht angezweifelt zu werden braucht, erscheint die Annahme, daß in dem Zwischenprodukt ein Azoxykörper vorliege, nicht genügend begründet, da das fragliche Produkt nicht mit den Merkmalen der völligen Reinheit erhalten wurde und Analysen von Verbindungen mit so hohem Molekulargewicht (782·1) keine allzugroße Beweiskraft innewohnt.

---

[1] B., *37*, 4686 (1904).

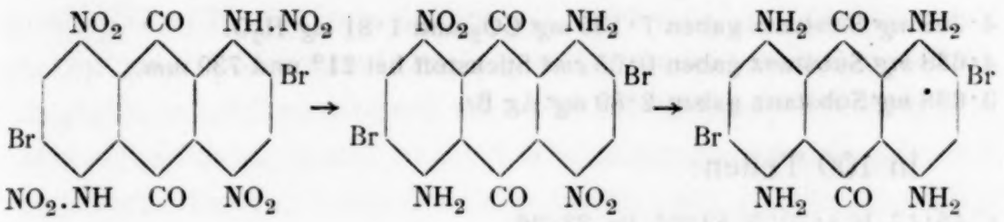
Ich habe, um einen besseren Einblick in diese Vorgänge zu gewinnen, einige neue Versuche angestellt. Sie haben ergeben, daß die Einwirkung von siedendem Dimethylanilin auf 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon einen ziemlich verwickelten Verlauf nimmt und nach 2 Stunden, den von Scholl und Krieger eingehaltenen Versuchsbedingungen, trotzdem sich die Farbe der Lösung nach dieser Zeit nicht mehr verändert, noch nicht beendet ist. Auch mir ist es nicht gelungen, das erste Einwirkungsprodukt in reiner Form herauszuarbeiten. Aus der Analyse des nach $4^1/_2$stündigem Sieden der Dimethylanilinlösung beim Erkalten ausgeschiedenen Rohproduktes muß geschlossen werden, daß es Dimethylanilinreste enthält, wahrscheinlich in Form von Azodimethylanilingruppen $-N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

Ob diese aus Azoxydimethylanilingruppen durch die reduzierende Wirkung der Methyle entstanden sind, muß dahingestellt bleiben. Daß in der Reaktion Reduktionsvorgänge eine Rolle spielen, ist aber zweifellos, denn ich habe durch wiederholtes Umkrystallisieren des Rohproduktes eine Verbindung in reinem Zustand isolieren können, die sich mit dem von Scholl und Krieger auf anderem Wege dargestellten 2, 6-Dibrom-1, 4, 5, 8-tetraminoanthrachinon[1] identisch erwiesen hat. Diese Verbindung entspricht dem von den Genannten aus dem primären Einwirkungsprodukte mit siedendem Nitrobenzol erhaltenen 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon und muß daraus durch Reduktion entstanden sein, was an die bekannte Tatsache erinnert, daß 1, 5-Dinitroanthrachinon durch siedendes Dimethylanilin zu 1, 5-Nitraminoanthrachinon reduziert wird.

Wenn man von den primären Einwirkungsprodukten, welche Dimethylanilinreste enthalten, absieht, wird die Einwirkung von Dimethylanilin auf 2, 6-Dibrom-4, 8-dintro-1, 5-dinitraminoanthrachinon durch folgende Formeln zur Anschauung gebracht:

---

[1] B., *37*, 4683 (1904).



Experimentelles.

2 *g* Ammonsalz des 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitraminoanthrachinons, dargestellt nach der Vorschrift von Scholl und Krieger,[1] wurden in einem mit Steigrohr versehenen kleinen Kolben mit 20 *g* frisch destilliertem Dimethylanilin langsam zum Sieden erhitzt oder in 20 *g* siedendes Dimethylanilin anteilweise eingetragen. Am Anfange setzte eine ziemlich lebhafte Reaktion ein. Die Lösung färbt sich zuerst violett, später blau. Im Kühlrohr setzten sich kleine Wassertropfen und weiße Krystallnadeln ab. Zu Beginn der Reaktion entweicht Stickstoffdioxyd, nach 1 bis $1^1/_2$ stündigem Erhitzen entsteht Ammoniak, das man am Geruch deutlich erkennen kann. Nach $4^1/_2$ stündigem Sieden wurde heiß filtriert. Am Filter bleibt eine geringe Menge eines kohligen Produktes zurück. Das Filtrat wurde 48 Stunden stehen gelassen.

Das Kühlrohr wurde mit Wasser ausgespült, die wässerige Lösung durch Äther von etwas Dimethylanilin befreit und eingedampft. Aus dem salzartigen Rückstand entwickelte Natronlauge Ammoniak. Mittels Schwefelsäure und Ferrosulfat konnte Salpetersäure nachgewiesen werden. Die Krystalle im Kühlrohr waren demnach Ammoniumnitrat.

Aus dem Filtrat krystallisierte im Verlauf von 48 Stunden ein dunkelblaues Produkt in kugeligen Aggregaten. Es wurde durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt und mit Äther gewaschen. Es ist in den tiefer siedenden Mitteln nahezu unlöslich, ziemlich schwer, mit blauer Farbe, in siedendem Anilin und Chinolin. Um ungefähr eine Vorstellung über seine Natur zu erhalten, wurde es vor dem weiteren Umkrystallisieren analysiert.

---

[1] B., *37*, 4682 (1904).

4·308 *mg* Substanz gaben 7·135 *mg* CO_2 und 1·81 *mg* H_2O.
4·688 *mg* Substanz gaben 0·55 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 739 *mm*.
3·698 *mg* Substanz gaben 2·89 *mg* Ag Br.

In 100 Teilen:

C 45·17, H 4·70, N 13·24, Br. 33·26.

Diese Werte[1] liegen etwa in der Mitte zwischen den theoretischen Werten für 2,6-Dibrom-4,8-diamino-1,5-bisazoxydimethylanilin und 2,6-Dibrom-1,4,5,8-tetraminoanthrachinon. Nur die zweite Verbindung hat sich sicher nachweisen und in reiner Form herausarbeiten lassen.

Das Rohprodukt wurde zu dem Zwecke wiederholt abwechselnd aus siedendem Anilin und Chinolin umkrystallisiert. Man erhält je nach der Konzentration der Lösung und der Schnelligkeit der Abkühlung Nadeln oder Rhomboeder von blauem Strich und prachtvoll dunkelbronzeglänzender Oberfläche. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die bei Wasserzusatz zuerst in Rot, dann in Violett und Blau umschlägt. Durch viel Wasser wird das freie Amin wieder ausgeschieden. Bei 360° konnte ein Schmelzen nicht beobachtet werden. Die Substanz stimmt in diesen Eigenschaften, sowie in der Zusammensetzung mit dem von Scholl und Krieger[2] beschriebenen 2,6-Dibrom-1,4,5,8-tetraminoanthrachinon überein.

5·199 *mg* Substanz gaben 7·67 *mg* CO_2 und 1·12 *mg* H_2O.
0·1231 *g* Substanz gaben 14·5 *cm*³ Stickstoff bei 22° und 732 *mm*.
6·274 *mg* Substanz gaben 5·46 *mg* Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_4Br_2$ (425·96)
C	40·23	39·44
H	2·41	2·37
N	13·13	13·16
Br	37·04	37·52

[1] Der Wasserstoff ist sicher, wahrscheinlich infolge von mitabsorbiertem Brom oder Bromwasserstoff, zu hoch.

[2] B., *37*, 4683 (1904).

Über den Mechanismus der Umlagerung von *o*-Nitrotoluol in Anthranilsäure und die Übertragung der Reaktion in die Anthrachinonreihe

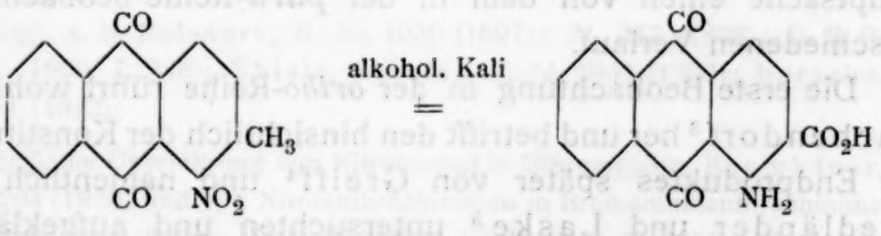
von

Roland Scholl.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

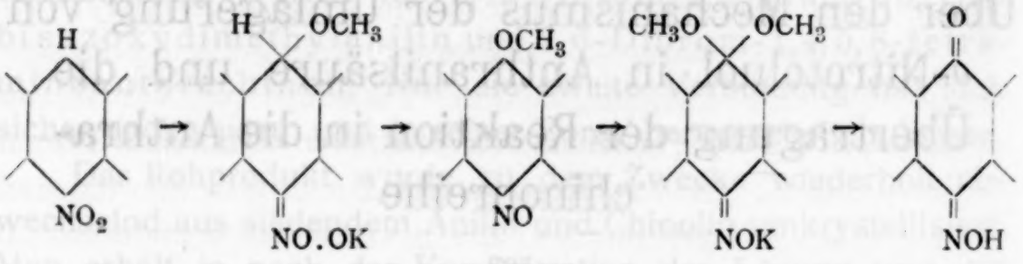
Die im Folgenden mitgeteilte Umlagerung von 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon in 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure unter der Einwirkung alkoholischer Kalilauge



ist ein Beispiel für die bekannte vielfach beobachtete Erscheinung intramolekularer wechselseitiger Oxydationen und Reduktionen bei Nitroverbindungen der aromatischen und aliphatischen Reihe.

Eine Gruppe solcher Erscheinungen, und zwar jene Vorgänge, die sich bei der Einwirkung wässeriger und alkoholischer Alkalien auf nicht alkylierte aromatische Nitroverbindungen mit erhöhter Reaktionsfähigkeit an *ortho*- oder *para*-ständigen Kohlenstoffatomen und damit vergleichbaren Nitroolefinen abspielen, ist durch die schönen Experimental-

untersuchungen Meisenheimer's[1] und seiner Mitarbeiter aufgeklärt worden. An den Beispielen des *meso*-Nitroanthracens und α-Nitronaphthalins konnte der Beweis geführt werden, daß die Einwirkung methylalkoholischen Kalis in einer wiederholten, durch die Abspaltung von Kaliumhydrat unterbrochenen Anlagerung von Kaliummethylat besteht, entsprechend dem Schema (für die *para*-Reihe):



und zu Oximen von *o*- oder *p*-Chinondimethylacetalen führt, die durch verdünnte Schwefelsäure hydrolytisch leicht gespalten werden unter Bildung von Chinonoximen.[2]

Eine andere Art hierher gehörender Erscheinungen, deren Verlauf aber mit dem oben angeführten im einzelnen nicht übereinstimmen kann, sind die Umlagerungen bei Nitrotoluolen, denen auch der eingangs erwähnte und im experimentellen Teile beschriebene Fall zugehört.

Die Reaktion nimmt hier in der *ortho*-Reihe in der Hauptsache einen von dem in der *para*-Reihe beobachteten verschiedenen Verlauf.

Die erste Beobachtung in der *ortho*-Reihe rührt wohl von Wachendorf[3] her und betrifft den hinsichtlich der Konstitution des Endproduktes später von Greiff[4] und namentlich von Friedländer und Laske[5] untersuchten und aufgeklärten,

[1] A. *323*, 205 (1902); B. *36*, 434, 4164 (1903); *38*, 466 (1905); *39*, 2543 (1906); A. *355*, 249 (1907).

[2] In dasselbe Erscheinungsgebiet gehören, wie schon Meisenheimer A. *323*, 217 (1902) vermutet, wahrscheinlich die Beobachtungen von Wohl über die Entstehung von Nitrophenol bei der Einwirkung festen Ätzkalis auf Nitrobenzol, wobei nach Wohl's Annahme (B. *34*, 2444 [1901]) als Zwischenprodukt Nitrosophenol auftritt.

[3] A. *185*, 281 (1877).

[4] B. *13*, 288 (1880).

[5] M. *28*, 987 (1907).

unter der Einwirkung von Brom bei 170° sich vollziehenden Übergang des *o*-Nitrotoluols in 3.5-Dibrom-anthranilsäure. Da nach den letztgenannten Autoren die Bildung der Amido- und Carboxylgruppe der Bromierung vorausgegangen sein muß, da ferner die Beweglichkeit der Methylwasserstoffe im Nitrotoluol eine längst bekannte Tatsache ist[1] und man weiß, daß aromatische Nitroverbindungen durch Bromwasserstoff bei erhöhter Temperatur zu Aminoverbindungen reduziert werden,[2] bedarf man zur Zergliederung der genannten Reaktion keiner hypothetischen Annahmen. Es handelt sich im wesentlichen zweifellos um folgende 4 Einzelvorgänge: 1. Bromierung des Methyls, 2. Reduktion der Nitrogruppe durch den nach 1. gebildeten Bromwasserstoff, 3. Umsetzung des gebromten Methyls mit dem nach 2. gebildeten Wasser zu Carboxyl und 4. Bromierung der so gebildeten Anthranilsäure.

Nicht so klar zutage liegen die Reaktionsverhältnisse bei jenen Umlagerungen des *o*-Nitrotoluols und seiner Derivate, die durch Alkalien, beziehungsweise Wasser vermittelt werden. Preuss und Binz haben gleichzeitig mit Seidel gefunden, daß *o*-Nitrotoluol mit reinem alkoholischem und wässerigem Ätzkali zum Teil in Anthranilsäure übergeht.[3] Nach W. Löb[4] vollzieht sich derselbe Übergang mit Wasser bei Temperaturen

---

[1] Vergl. z. B. Reissert, B. *30*, 1030 (1897); *31*, 387 (1898); D. R. P. 107095 (C. 1900, I, 886); Thiele, Escales, B. *34*, 2842 (1901); Borsche, A. *386*, 351 (1912).

[2] Vergl. die Überführung von Nitrobenzol in Dibromanilin, Baumhauer, A. Spl. *7*, 204 (1870) und von Nitroanthrachinonen in Bromaminoanthrachinone durch Bromwasserstoffsäure, D. R. P. 128845 (O. Bally); C. 1902, I, 506.

[3] Z. ang. Ch. 1900, 385. Daneben entstehen nach dem D. R. P. 114839 (B. A. S. F.); C. 1900, II, 1092, u. a. Azo- und Azoxybenzoesäure. Verwandte Vorgänge spielen sich z. B. ab am *o*-Nitrobenzylalkohol bei der Einwirkung wässeriger oder alkoholischer Alkalien (Jaffé, Hoppe-Seyler's Z. f. physiolog. Ch. *2*, 57 [1878]; Carré, C. r. *140*, 663 [1905]; Bamberger, Elger, B. *44*, 1971, Fußnote 2 [1911]), am *o*-Nitrobenzaldehyd bei Einwirkung von Cyankalium (Homolka, B. *17*, 1903 [1884]) oder in alkoholischer Lösung unter der Einwirkung des Lichtes (Ciamician, Silber, B. *34*, 2040 [1901]; *35*, 1080, 3596 [1902]) und in zahlreichen anderen Fällen.

[4] Z. f. Elektrochem. *8*, 775 (1902).

zwischen 500 und 1000° und aus dem D. R. P. 138188[1] ist zu entnehmen, daß die Umwandlung mit Natronlauge viel glatter als aus *o*-Nitrotoluol an dessen *p*-Sulfosäure verläuft unter Bildung der sulfurierten Anthranilsäure.

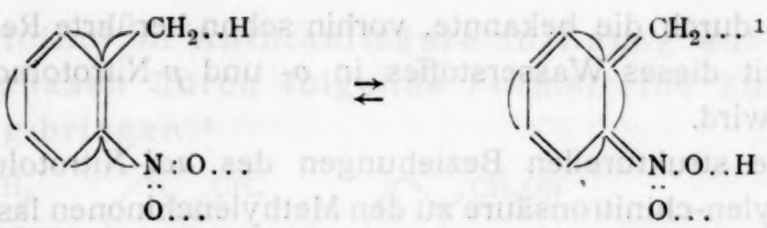
Es liegt nun in den Beobachtungen verschiedener Autoren ein Tatsachenmaterial vor, das die Frage nach dem inneren Verlaufe des Überganges von *o*-Nitrotoluol in Anthranilsäure in Bezug auf alle Einzelphasen zu beantworten erlaubt, ohne daß es nötig wäre, sich auf den Boden der Hypothese zu begeben. Dieses Material ist bisher nicht im Zusammenhang betrachtet worden. Man braucht aber die vereinzelten Beobachtungen nur in erfahrungsgemäßer Reihenfolge miteinander zu verbinden, um ein ziemlich lückenloses Bild zu erhalten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Umwandlung des *o*-Nitrotoluols in Anthranilsäure nach Löb schon durch Wasser allein erfolgt, der Natronlauge, beziehungsweise dem Alkohol also nur eine beschleunigende, beziehungsweise lösende Wirkung zuzuschreiben ist.

Reissert[2] hat gefunden, daß *o*-Nitrotoluol mit Natronlauge und Quecksilberoxyd erhitzt, verschiedene Quecksilberverbindungen liefert, die das Quecksilber erwiesenermaßen am Kohlenstoff des Methyls enthalten. Die eine dieser Verbindungen, das *o*-Nitrobenzylmercurichlorid $NO_2.C_6H_4.CH_2.HgCl$, löst sich gelb in Natronlauge und dürfte nach Reissert in dieser Lösung als chinoides Natriumsalz der Formel $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH.HgOH\\NO.ONa\end{matrix}$ enthalten sein. *o*-Nitrotoluol wird also durch heiße Natronlauge wahrscheinlich zu *aci*-Nitrotoluol, genauer *o*-Methylen-chinitronsäure isomerisiert, ein Vorgang, der in Thiele's Theorie der Partialvalenzen eine gute Erklärung fände, wonach einerseits am Nitrosauerstoff Affinität verfügbar, andrerseits Methylwasserstoff infolge der erhöhten Inanspruchnahme des Methylkohlenstoffes seitens des Kernes locker gebunden sein muß:

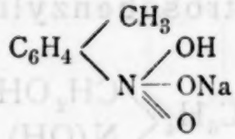
---

[1] C. 1903, I, 371.

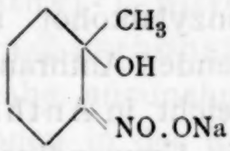
[2] B. *40*, 4209 (1907); D. R. P. 182217 (C. 1907, I, 1294), 182218 (C. 1907, I, 1295), 194364 (Kalle u. Co., C. 1908, I 1346).



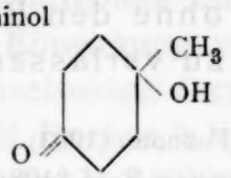
[1] Wie bei den Nitroparaffinen kann man auch hier annehmen, daß die Isomerisation über ein Additionsprodukt



verlaufe. Die Annahme, daß als Zwischenglied ein Additionsprodukt

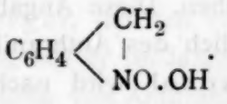


auftrete, ähnlich denen, die Meisenheimer (a. a. O.) bei der Einwirkung von Kaliummethylat auf aromatische Nitroverbindungen mit erhöhter Reaktionsfähigkeit an *o*- oder *p*-ständigen Kohlenstoffatomen nachgewiesen hat, würde voraussetzen, daß z. B. Toluchinol

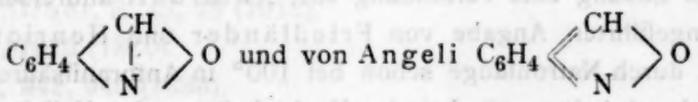


unter Wasserverlust in Methylenchinon verwandelt werden könnte, was bekanntlich nicht der Fall ist. Vergl. E. Bamberger, B. *33*, 3607 (1900); Bamberger, Brady, B. *33*, 3636, 3648 (1900).

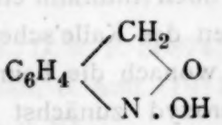
Gleichwertig mit der chinoiden Formulierung des *aci*-Nitrotoluols wäre die zyklische Formulierung



Beide stünden im selben Verhältnisse wie etwa die Anthranilformeln von Friedländer-Bamberger



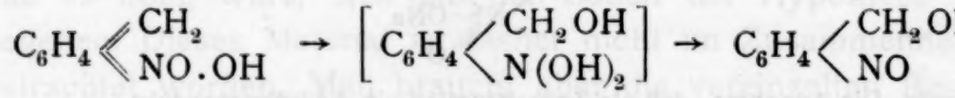
(Bamberger, B. *42*, 1664 [1909]). Außerdem käme auch noch die Formulierung



in Betracht (vergl. dazu Steinkopf, Jürgens, J. pr. (2), *84*, 693 ff. [1911]; Hantzsch, B. *45*, 89 [1912]).

was ja durch die bekannte, vorhin schon berührte Reaktionsfähigkeit dieses Wasserstoffes in *o*- und *p*-Nitrotoluolen bestätigt wird.

Die strukturellen Beziehungen des *aci*-Nitrotoluols als *o*-Methylen-chinitronsäure zu den Methylenchinonen lassen nun bei der bekannten Hydratationsfähigkeit dieser Körperklasse erwarten, daß es durch Wasseraufnahme (und Wiederabspaltung) leicht in *o*-Nitrosobenzylalkohol übergehe.



Vom *o*-Nitrosobenzylalkohol aber wissen wir aus E. Bamberger's glänzenden Anthranilarbeiten, daß er schon durch heißes Wasser leicht in Anthranil verwandelt wird.[1]

Was schließlich die Umwandlung des Anthranils durch heiße Natronlauge in Anthranilsäure anlangt, so ist das ein längst bekannter Vorgang.[2]

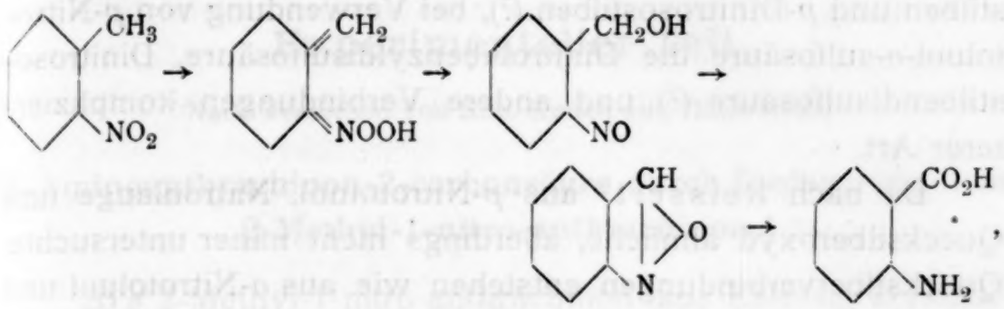
Man kann also, ohne den Boden des bisherigen Erfahrungsgebietes zu verlassen, den Übergang von

---

[1] B. *36*, 839 und 2055 (Fußnote) (1903).

[2] Friedländer, Henriques, B. *15*, 2108 (1882). Nach dem D. R. P. 194811 von Kalle & Co. (C. 1908, I, 1345; Friedländer, *9*, 165) sollen bei der Einwirkung von Natronlauge auf *o*-Nitrotoluol bei 170° neben Anthranilsäure u. a. ein mit Wasserdampf flüchtiges und über die Quecksilberchloridverbindung rein darstellbares, vermutungsweise als *o*-Nitrosobenzylalkohol angesprochenes Produkt und Anthranil entstehen. Diese Angabe ist bezüglich des *o*-Nitrosobenzylalkohols sicher, bezüglich des Anthranils höchstwahrscheinlich falsch. Denn *o*-Nitrosobenzylalkohol wird nach E. Bamberger, wie oben angegeben, durch heißes Wasser leicht in Anthranil verwandelt und geht, wie wir festgestellt haben, mit Quecksilberchlorid weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung eine Verbindung ein; Anthranil andrerseits wird, wie der eben angeführten Angabe von Friedländer und Henriques zu entnehmen ist, durch Natronlauge schon bei 100° in Anthranilsäure verwandelt. Dementsprechend haben wir bei der Nacharbeitung des Kalle'schen Patentes weder *o*-Nitrosobenzylalkohol noch Anthranil erhalten oder nachweisen können. Ähnliches gilt für die Angaben des Kalle'schen D. R. P. 199317 (C. 1908, II, 210; Friedländer, *9*, 166), wonach die beim Kochen von *o*-Nitrotoluol mit Natronlauge und Quecksilberoxyd zunächst entstehende Monoquecksilberverbindung mit konzentrierter Salzsäure ein Produkt liefern soll, das »vermutlich die Zusammensetzung des *o*-Nitrosobenzylalkohols besitzt«.

o-Nitrotoluol in Anthranilsäure in Bezug auf seine Einzelphasen durch folgende Formelreihe zur Darstellung bringen:[1]



und gleiches für den in dieser Arbeit beschriebenen Übergang des 2-Methyl-1-nitro-anthrachinons in 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure annehmen.

Es liegt natürlich nahe, anzunehmen, daß die bekannten intramolekularen Reaktionen in der Reihe des *p*-Nitrotoluols, wenigstens in Bezug auf einzelne Phasen, einen dem durch die vorangehende Formelreihe gekennzeichneten ähnlichen Verlauf nehmen. Am *p*-Nitrotoluol und dessen *o*-Sulfosäure spielen sich unter der Einwirkung von alkoholischem und wässerigem Alkali wechselseitige Oxydationen und Reduktionen ab, die von W. H. Perkin,[2] Klinger,[3] Bender und Schultz,[4] J. Schmidt[5] ohne endgültiges Ergebnis untersucht worden sind[6] und deren bekanntestes Produkt in der Sulfonsäurereihe der als »Sonnengelb« in den Handel gelangte Farbstoff[7] ist. Erst O. Fischer und Hepp,[8] später F. Bender[9]

[1] Wie mir Herr E. Bamberger, den ich von meinen Anschauungen in Kenntnis setzte, brieflich mitteilt, hat er im Jahre 1907 durch $10^1/_2$ monatliche Belichtung von *o*-Nitrotoluol Spuren von Anthranilsäure — freilich nur an der Kuppelungsfähigkeit erkennbar — erhalten und damals schon *o*-Nitrosobenzylalkohol und Anthranil als Zwischenglieder ins Auge gefaßt. Vgl. auch Ciamician, Silber, B. *45*, 43 (1912).

[2] B. *13*, 1875 (1880).

[3] B. *16*, 942, 945 (1883).

[4] B. *19*, 3237 (1886).

[5] B. *32*, 2920 (1899).

[6] Vergl. auch Geigy & Co., D. R. P. 86874; Friedländer, *4*, 136.

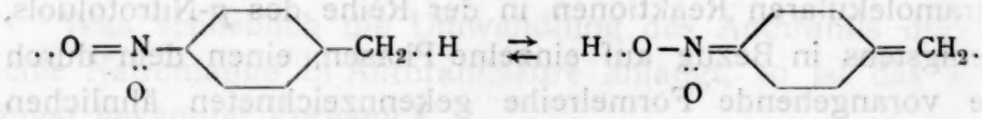
[7] Schultz, Farbstofftabellen, 5. Aufl. (1911), p. 8; Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe, 5. Aufl. (1906), p. 93.

[8] B. *26*, 2231 (1893); *28*, 2281 (1895). Vergl. Reissert, B. *30*, 1053 (1897).

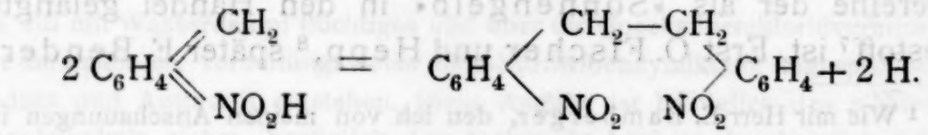
[9] B. *28*, 422 (1895); vergl. Green, Wahl, B. *30*, 3099 (1897).

und Green[1] ist es gelungen, einige Produkte dieser Reaktionen in reiner Form herauszuarbeiten oder nachzuweisen, bei Verwendung von *p*-Nitrotoluol das *p*-Dinitrobibenzyl, *p*-Dinitrostilben und *p*-Dinitrosostilben (?), bei Verwendung von *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure die Dinitrobibenzyldisulfosäure, Dinitrosostilbendisulfosäure (?) und andere Verbindungen komplizierterer Art.

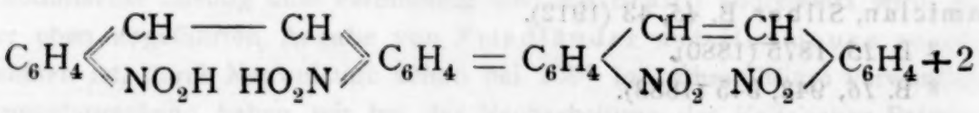
Da nach Reissert[2] aus *p*-Nitrotoluol, Natronlauge und Quecksilberoxyd ähnliche, allerdings nicht näher untersuchte, Quecksilberverbindungen entstehen wie aus *o*-Nitrotoluol und in beiden Reihen dieselbe Reaktionsfähigkeit des Methylwasserstoffes besteht,[3] ist anzunehmen, daß auch *p*-Nitrotoluol zunächst zur *aci*-Nitroverbindung, *p*-Methylen-chinitronsäure isomerisiert werde.



Hier wird aber, soweit es sich um die ihrer Natur nach aufgeklärten Produkte handelt, ein von dem beim *o*-Nitrotoluol festgelegten, abweichendes Reaktionsgeleise eingeschlagen. Es bildet sich durch Verknüpfung der Methylenkohlenstoffe und gleichzeitiger Abspaltung des Wasserstoffes der Nitronsäuregruppe (Entladung der Natriumionen) *p*-Dinitrobibenzyl



Dieses durchläuft dieselben Umwandlungen wie das *p*-Nitrotoluol in 1. und 2. Phase, geht also über *aci*-*p*-Dinitrobibenzyl in *p*-Dinitrostilben über



[1] Green, Davies, Horsfall, Soc. *91*, 2076 (1907); Green, Soc. *85*, 1424 (1904), Green, Marsden, Scholefield, Soc. *85*, 1432 (1904); Green, Crosland, Soc. *89*, 1602 (1906); Green, Baddiley, Soc. *93*, 1721 (1908); Green, Bearder, Soc. *99*, 1960 (1911).

[2] B. *40*, 4215 (1907).

[3] Vergl. Reissert, B. *30*, 1030 (1897); *31*, 387 (1898).

und letzteres wird schließlich durch den Wasserstoff zum Teil in Reduktionsprodukte verwandelt.

Experimenteller Teil.

Nach Versuchen von **Rob. Kuoch** und **Hans Lieb.**

1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure durch Umlagerung von 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon.[1]

20 *g* 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon (aus Eisessig krystallisiert) wurden mit 400 *g* 30prozentigem methylalkoholischem Ätzkali im Flüssigkeitsbade 7 bis 8 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man fügt dann 800 cm^3 heißes Wasser zu, schickt durch die rote Flüssigkeit 1 Stunde lang einen kräftigen Luftstrom, um Reduktionsprodukte vom Anthrahydrochinontypus wieder zu oxydieren, filtriert und wäscht den dunklen Filterrückstand (*A*) solange mit heißem Wasser nach, bis das Filtrat fast farblos geht. Aus den vereinigten Filtraten wird die Aminosäure durch Salzsäure gefällt, von der Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt und nochmals aus Sodalösung umgefällt. Da sie in dieser Form äußerst schwer auszuwaschen ist, bringt man sie nach dem ersten Ablaufen der Flüssigkeit auf Thon, trocknet sie dann bei 100°, pulvert und kocht mit Wasser aus. Das Filtrieren geht nun sehr leicht von statten.

Die Ausbeute an Aminosäure beträgt etwa 5 *g*. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, der Filterrückstand *A* (7 *g*), ist ein schwarzer alkaliunlöslicher Körper, der aus einem in Chloroform schwer löslichen und einem darin unlöslichen Teile besteht. Reine Verbindungen ließen sich daraus nicht gewinnen, die Rohanalysen nähern sich in beiden Fällen den Werten für $C_{30}H_{15}O_6N$. Beide Produkte färben aus alkalischer Hydrosulfitküpe ungebeizte Baumwolle, der erste violettbraun, der

[1] Die Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure aus 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure und Ammoniak (B. A. S. F., D. R. P. 247411 [1911]), aus 3-Aminobenzophenon-4.2'-dicarbonsäure durch innere Kondensation (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R. P. 248838 und aus 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure (Terres, B. *46*, 1639 [1913]) waren zur Zeit unserer Versuche noch nicht aufgefunden.

zweite graubraun. Möglicherweise liegen Gemische von amidierten Derivaten des Anthraflavons (2.2′-Dianthrachinonyläthylens)[1] vor.[2]

Die Aminosäure krystallisiert man am besten aus etwa 30 Teilen siedendem Nitrobenzol und erhält sie so in braunroten, schimmernden Nadeln vom Schmelzpunkt 286°. Für die Analyse wurde sie bei 160 bis 170° getrocknet.

0·1124 *g* Substanz gaben 0·2783 *g* CO_2 und 0·0359 *g* H_2O.
0·1104 *g* Substanz gaben 5·2 *cm*³ N bei 20° und 738 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{15}H_9O_4N$	Gefunden
C	67·40	67·53
H	3·40	3·74
N	5·25	5·33

1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure löst sich nicht in Ligroin, sehr schwer in den anderen gebräuchlichen, tiefer siedenden Mitteln, langsam in etwa 16 Teilen siedendem Xylol, leicht in Anilin und siedendem Nitrobenzol. Verdünnte Natronlauge und Sodalösung, sowie Ammoniak und besonders leicht wässeriges Pyridin lösen sie in der Hitze mit dunkelroter,

---

[1] Hepp, Uhlenhuth, Römer, B. *46*, 709 (1913); Ullmann, Klingenberg, B. *46*, 712 (1913).

[2] Küpenfarbstoffe entstehen auch beim bloßen Erhitzen von 2-Methyl-1-nitroanthrachinon. Dieses schmilzt zunächst bei 269 bis 270°. Bei 330 bis 332° beginnt die Schmelze zu schäumen und entwickelt ein die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas. Plötzlich erfolgt bei derselben Temperatur mächtiges Aufschäumen unter Ausstoßung dicker roter Rauchwolken. Die Reaktion ist nach etwa 2 Minuten beendet. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer aufgeblähten schwarzen kohligen Masse.

Glatter verläuft der Prozeß, wenn dem Methylnitroanthrachinon 3 Teile Quarzsand beigemengt werden und ähnlich ist der Zersetzungsverlauf in siedendem Anthrachinon (Schmelzpunkt 382°). Im ersten Falle (Quarzsand) entstehen aus 20 *g* Methylnitroanthrachinon 13 *g* des Zersetzungsproduktes. Es gibt eine schwarzbraune Küpe, die ungebeizte Baumwolle braun anfärbt und hat mit dem Farbstoff aus Methylnitroanthrachinon und alkoholischem Kali seiner Zusammensetzung nach (gefunden für den durch Umküpen isolierten, dann mit Eisessig und Nitrobenzol ausgekochten Teil C 77·82, H 2·91, N 1·45%) anscheinend nichts zu tun.

konzentrierte Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe. Die Hydrosulfitküpe ist rotbraun.

Calciumsalz. Wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch die gerade hinreichende Menge Chlorcalcium gefällt, löst sich nach dem Filtrieren und Auswaschen in viel Wasser bei längerem Kochen auf und scheidet sich beim Erkalten in dunkelroten kleinen Krystallen aus. Für die Analyse wurde bei 150° getrocknet.

0·1367 *g* Substanz: 0·0130 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{30}H_{16}O_8N_2Ca$	Gefunden
Ca	7·03	6·80

Silbersalz. Um ein Mitniederfallen von Ammonsalz bei der Fällung des Silbersalzes zu vermeiden, muß man die ammoniakalische Lösung der Säure, nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks, tropfenweise unter Schütteln in überschüssiges warmes Silbernitrat hineinfließen lassen.

0·1372 *g* Substanz: 0·0395 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{15}H_8O_4NAg$	Gefunden
Ag.....	28·86	28·79

Acetylverbindung. Durch zwölfstündiges Kochen einer Lösung von 1 Teil Aminocarbonsäure in 2 Teilen Essigsäureanhydrid. Bleibt, weil sehr schwer löslich, fast ganz im Niederschlag, wird nach dem Filtrieren mit Eisessig ausgewaschen und getrocknet. Sie krystallisiert aus Eisessig in bronzeglänzenden braunen kleinen Blättern vom Schmelzpunkt 214 bis 215°.

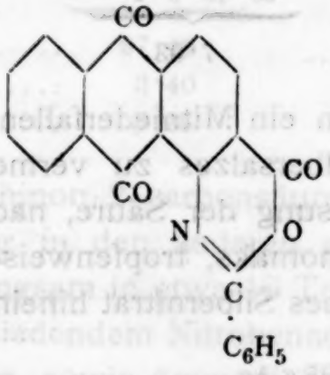
0·0877 *g* Substanz: 3·6 cm^3 Stickstoff (22°, 726 *mm*).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{11}O_5N$	Gefunden
N	4·53	4·54

Einwirkung von Benzoylchlorid.

Wird 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure mit 10 Teilen Nitrobenzol und 2 Teilen Benzoylchlorid 2 Stunden zum Sieden erhitzt, dann scheidet sich beim Erkalten ein in Lauge und Ammoniak unlöslicher Körper in gelben Nadeln aus. Er liefert mit alkalischem Natriumhydrosulfit eine rote Küpe, die keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt. Nach der Analyse gehört die Verbindung in die Reihe der lactonähnlichen Anhydride acylierter Aminosäuren,[1] stellt das lactonartige Anhydrid der 1-Benzoylamino-anthrachinon-2-carbonsäure der Formel



dar und ist nach Mohr's Vorgang[2] zu bezeichnen als

3.4-Phthaloyl-benzoyl-anthranilsäurelacton.

Durch mehrstündiges Kochen mit Benzylchlorid wird 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure anscheinend nicht verändert.

1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-carbonsäure.

1 *g* 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure wurde in der zur Lösung hinreichenden Menge Eisessig mit 10 *g* Brom, also einem großen Überschusse, eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallinisch aus. Es wurde mit

[1] Vergl. Angeli, Angelico, Gaz. chim., *30*, II, 270 (1900); E. Bamberger, B. *42*, 1649 (1909); Mohr, J. pr. (2), *80*, 521 (1909).

[2] J. pr. (2), *80*, 532 (1909).

Bisulfitlösung gewaschen und aus Xylol oder Eisessig umkrystallisiert, wodurch man es in kleinen hellroten Krystallen und vom Schmelzpunkte 296 bis 298° erhält. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich wie bei der nicht gebromten Verbindung; die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrotbraun. Für die Analyse wurde die Säure bei 120° getrocknet.

0·1138 *g* Substanz: 0·0623 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{15}H_8O_4NBr$	Gefunden
Br.....	23·11	23·30

1-Oxy-anthrachinon-2-carbonsäure.

10 *g* 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure wurden in 150 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und, nachdem man mit Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung verdünnt und letztere wieder in Lösung gebracht hat, mit festem Natriumnitrit bei Zimmertemperatur diazotiert. Man trägt die Lösung in Eiswasser ein, filtriert, wäscht den Filterrückstand mit Wasser von 50° nach und erhitzt das Filtrat solange zum Sieden, als sich noch weitere Oxycarbonsäure ausscheidet. Man filtriert die konzentrierte Flüssigkeit nach dem Erkalten und krystallisiert die Oxycarbonsäure, deren Löslichkeit in den meisten Mitteln recht erheblich ist, aus verdünnter Essigsäure. Sie bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 224 bis 225°. Die Lösungsfarbe in Alkalien und Ammoniak ist dunkelrot, in konzentrierter Schwefelsäure gelbrot.

0·1547 *g* Substanz: 0·3801 *g* CO_2, 0·0400 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{15}H_8O_5$	Gefunden
C	67·15	67·00
H	3·01	2·89

1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure.

Man versetzt die aus 10 *g* 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure, wie soeben angegeben, erhaltene Lösung des Diazoniumsulfats mit 20 *g* Jodkalium — der große Überschuß wirkt günstig auf Ausbeute und Reinheit der Jodcarbonsäure — in wenig Wasser, erhitzt nach etwa 10 Stunden 2 Stunden zum Sieden, filtriert (Ausbeute etwa 10 *g*), wäscht die Jodcarbonsäure mit Natriumbisulfit und krystallisiert sie aus siedendem Nitrobenzol. Hellgelbe, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 266 bis 267°. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist braunrot, in Alkalien und Ammoniak hellrot, vielleicht infolge eines geringen Gehaltes an Oxycarbonsäure.

Die Analysensubstanz wurde bei 140° getrocknet.

0·1462 *g* Substanz: 0·0901 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{15}H_7O_4J$ (378·02)	Gefunden
J.....	33·59	33·31

Über den Schmelzpunkt erhitzt, z. B. eine Stunde auf 270 bis 280°, wird die Jodcarbonsäure vollkommen zersetzt. Es sublimiert Jod und der Rückstand gibt aus Xylol umkrystallisiert unreine Anthrachinon-2-carbonsäure, ein Beweis für die geringe Haftfestigkeit des Jods.

Durch Kupferpulver bei höherer Temperatur wird die Jodcarbonsäure leicht in die von Scholl und Mansfeld[1] durch Oxydation von 2.2′-Dimethyl-1.1′-dianthrachinonyl gewonnene

1.1′-Dianthrachinonyl-2.2′-dicarbonsäure

verwandelt. Man erhitzt zu dem Zwecke 2 Teile 1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure mit 5 Teilen Kupferpulver in einem mit Kohlendioxyd gefüllten weiten Reagensrohre im Metallbade 20 Minuten auf 265°, digeriert die nach dem Erkalten gepulverte

[1] B. *40*, 1698 (1907).

Schmelze einige Stunden mit wenig kaltem Benzol, das Anthrachinon und andere Nebenprodukte herauslöst, entfernt dann das Kupfer durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure und krystallisiert den Rückstand aus Xylol. Die Ausbeute betrug etwa 60% der Theorie.

0·1347 *g* Substanz: 0·3524 *g* CO_2, 0·0399 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{30}H_{14}O_8$ (502·11)	Gefunden
C	71·70	71·35
H	2·81	3·31

Calciumsalz. Durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium und Trocknen des Niederschlages bei 120°.

0·1422 *g* Substanz: 0·0157 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{30}H_{12}O_8Ca$ (540·22)	Gefunden
Ca	7·43	7·89

1-Anilido-anthrachinon-2-carbonsäure.[1]

1 *g* 1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure wurde mit 10 *g* Anilin versetzt, wobei sich ein gelbbrauner Brei des Anilinsalzes bildet, und 3 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, der beim Erkalten entstandene rotviolette Krystallbrei mit verdünnter Salzsäure im Überschuß versetzt, die mit heißem Wasser ausgewaschene Anilidocarbonsäure einmal aus ammoniakalischer Lösung, die dunkelrot ist, umgefällt und aus etwa 125 Teilen siedendem Eisessig, worin sie langsam in Lösung geht, umkrystallisiert. Glänzende braune kleine Blätter vom Schmelzpunkt 293 bis 293·5° (unkorr.).[2] Ausbeute 0·7 *g*.

[1] Die in der Dissertation von R. Kuoch (Basel 1911) enthaltenen Angaben über die Einwirkung aromatischer Basen auf 1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure haben sich nicht bestätigt.

[2] Nach dem D. R. P. 247411 der B. A. S. F. schmilzt die dort aus 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure mit siedendem Anilin erhaltene 1-Anilido-anthrachinon-2-carbonsäure bei 297 bis 298°.

0·1987 *g* Substanz gaben 7·5 *cm*³ N bei 19° und 730 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{21}H_{13}O_4N$ (343.11)	Gefunden
N	4·08	4·24

1-*p*-Toluido-anthrachinon-2-carbonsäure

wurde wie die Anilidocarbonsäure bereitet und aus 190 Teilen siedendem Eisessig umkrystallisiert. Violette Krystallblätter vom Schmelzpunkt 276·5 bis 277° (unkorr.).

0·1983 *g* Substanz gaben 7·4 *cm*³ N bei 22° und 732 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{15}O_4N$ (357·13)	Gefunden
N	3·92	4·16

Über die Sublimationsdruckkurve des Stickstoffpentoxyds

von

Franz Russ und **Ernst Pokorny.**

(Aus der k. k. Staatsgewerbeschule chemisch-technischer Richtung in Wien.)

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Messungen des Sublimationsdruckes von Stickstoffpentoxyd liegen unseres Wissens in der Literatur nicht vor. Die Kenntnis desselben erschien dem einen von uns im Hinblick auf die Synthese dieses Stoffes aus den Elementen durch elektrische Entladungen[1] wünschenswert. Da aber N_2O_5 schon bei Atmosphärendruck wenige Grade oberhalb des Eispunktes meßbar rasch und unreversibel in Untersalpetersäure ($N_2O_4 \rightleftarrows NO_2$) und Sauerstoff dissoziert, so werden die üblichen Methoden der Dampfdruckbestimmungen in Temperaturgebieten, in welchen Zersetzung eintritt, zu hohe Werte des Sublimationsdruckes vortäuschen.

Indem wir die Eigenschaft des Stickstoffpentoxyds, den Zerfall des Ozons zu beschleunigen,[2] zweckmäßig ausnützten, konnten wir eine statische Methode ausarbeiten, welche die durch Dissoziation bedingte Fehlerquelle vermeidet. Verfolgt man die zeitliche Druckänderung, welche ein Gemenge von Pentoxyddampf und ozonhaltigem Sauerstoff über festen Pentoxyd als Bodenkörper bei konstantem Volumen und konstanter

---

[1] Ehrlich und Russ, Monatshefte für Chemie, *32*, 917 (1911).

[2] Ebenda, 974.

Temperatur erfährt, so erhält man Kurven von der in Fig. 1 dargestellten Form. Der Kurvenzug *a* entspricht der durch Ozonzerfall allein bedingten Drucksteigerung; in *b* ist alles Ozon in Sauerstoff umgewandelt und nun beginnt, entsprechend der einsetzenden Dissoziation des N_2O_5, Drucksteigerung längs *c*; hierdurch wird das Gleichgewicht N_2O_5 fest $\rightleftarrows$ N_2O_5 Dampf gestört; N_2O_5 verdampft nach, wodurch eine weitere Drucksteigerung hinzutritt. Im Wendepunkte des Kurvenzuges *a b c* aber liegt in der Gasphase neben Sauerstoff nur Pentoxyd vor. Wird in diesem Zeitpunkte durch Einführung eines geeigneten Absorptionsmittels (mit Sauerstoff gesättigtes Wasser) nur Pentoxyd gelöst und sodann das Volumen des Gasrestes gemessen, so entspricht bei normaler Dampfdichte des N_2O_5[1] die Differenz zwischen dem bekannten Anfangs- und dem ermittelten Endvolumen dem vom N_2O_5-Dampf eingenommenen Raume und somit dem Dampfdrucke des Pentoxyds.[2] Das Temperaturgebiet, innerhalb dessen diese Methode anwendbar ist, ist nach oben durch den Wert der Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons, nach unten durch die Natur des Lösungsmittels für das Pentoxyd begrenzt. Versuche ergaben, daß oberhalb 17·5° die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons Werte erreicht, die ein Erfassen des Wendepunktes in meßbarer Zeit nicht mehr zulassen. Für Temperaturen unterhalb 0° fand sich keine geeignete Absorptionsflüssigkeit mit definiertem Dampfdrucke. Aus diesem Grunde sind die Sublimationsdrucke für Temperaturen unter dem Eispunkte nach der üblichen Strömungsmethode bestimmt worden.

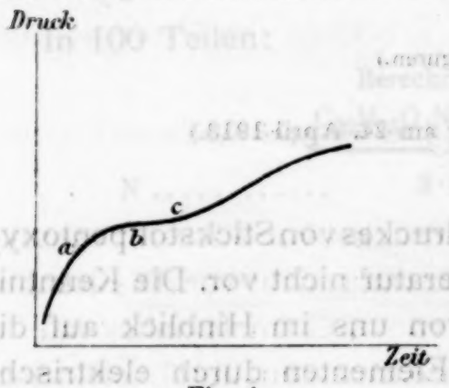


Fig. 1.

[1] Daß dem Pentoxyd im Gaszustand bei Zimmertemperatur normale Dampfdichte zukommt, ergibt sich aus den Versuchen von Ehrlich und Russ l. c.

[2] Die Menge des Bodenkörpers muß so bemessen sein, daß sein Volumen gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigt werden kann.

Statische Methode.

Der diesem Arbeitsprinzip dienende Apparat ist in Fig. 2 wiedergegeben. *A* ist der durch die Hähne 1, 2 und 3 begrenzte Meßraum. Sein Volumen wurde durch Auswägen zu 218·0 cm^3 bestimmt. Die aus dem Thermostaten ragenden Röhren hatten 2 *mm* lichte Weite, so das der schädliche Raum 1—2—*c* nur 1·4 cm^3, respektive 0·6 % des Gesamtvolumens betrug.

Das Manometer *M* besaß einen Meßbereich von 100 *mm*. Der lichte Querschnitt des Rohres wurde zu 0·27 cm^2 bestimmt. Die Quecksilberkuppen waren zirka 5 *mm* hoch mit Paraffinöl überschichtet, um sie vor dem Angriff des N_2O_5 und Ozons zu schützen. Der Raum zwischen Hahn 2 und der Nullage der Flüssigkeitssäule betrug 3·4 cm^3. Er wurde, ebenso wie der durch Verschiebung der Quecksilberkuppe bedingte Volumzuwachs, bei der Reduktion der Druckwerte auf konstantes Volumen in Rechnung gesetzt.

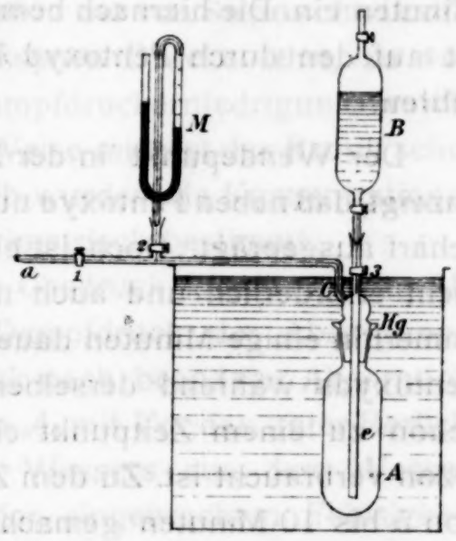


Fig. 2.

B ist der Behälter für das zur Absorption des Pentoxyds verwendete Wasser. Letzteres war stets für die betreffende Arbeitstemperatur mit Sauerstoff gesättigt. Die in den Raum *A* eingelassenen Wassermengen wurden durch Wägung festgestellt.

Zwecks Erzeugung des erforderlichen Bodenkörpers in *A* wurde der Apparat mittels Schliff *a* an die in der vorangehenden Mitteilung[1] beschriebene Anordnung zur Darstellung von reinem Pentoxyd angeschlossen. Der das Pentoxyd führende Ozonstrom trat bei *a* in den Apparat ein und verließ denselben durch *e* bei Hahn 3, wo für die Dauer der Destillation ein Natronkalkrohr vorgesehen war, um das Eindringen von

[1] Diese Monatshefte, *34*, Juli 1913.

Feuchtigkeit in den Behälter *A* zu vermeiden und um das entweichende Ozon zu zerstören. Nachdem eine genügende Menge Stickstoffpentoxyd durch Kühlung mit fester Kohlensäure kondensiert war, wurde nach Ausschaltung des Destillationskolbens[1] ein langsamer Ozonstrom durch *A* geleitet. Dann wurden die Hähne 1 und 3 geschlossen und der Apparat bis zu Hahn 3 in einen Thermostaten getaucht.

Das thermische Gleichgewicht stellt sich innerhalb weniger Minuten ein. Die hiernach bemerkbare mäßigere Druckzunahme ist auf den durch Pentoxyd bewirkten Ozonzerfall zurückzuführen.

Der Wendepunkt in der Zeitdruckkurve (vgl. Fig. 1), der anzeigt, daß neben Pentoxyd nur Sauerstoff vorliegt, ist nicht sehr scharf ausgeprägt. Doch ist eine genaue Einhaltung desselben nicht erforderlich und auch nicht günstig, da die Absorption immerhin einige Minuten dauert. Man muß, um Zersetzung des Pentoxyds während derselben zu vermeiden, die Absorption schon zu einem Zeitpunkt einleiten, in dem noch nicht alles Ozon verbraucht ist. Zu dem Zwecke wurden die in Intervallen von 5 bis 10 Minuten gemachten und reduzierten Ablesungen graphisch dargestellt. Kurz bevor dem Diagramme zufolge der Wendepunkt zu erwarten war, wurde der Behälter *B* angesetzt und eine größere Menge Wasser in *A* eingebracht.[2]

Nachdem der Druckausgleich vollzogen war, wurde der Stand am Manometer abgelesen und der Wasserbehälter rückgewogen. Dann wurde in der Gasphase auf Ozon und in der Absorptionsflüssigkeit auf salpetrige Säure geprüft. Nur wenn die Prüfung auf Ozon positiv, auf salpetrige Säure negativ ausfiel, demnach Zersetzung des Stickstoffpentoxyds nicht vorliegen konnte, wurden die Messungen als brauchbar verwertet.

---

[1] Siehe Fig. 2 der vorigen Mitteilung.

[2] Es ist notwendig, sofort einen größeren Überschuß an Wasser einzupressen, damit die Reaktionswärme nicht örtliche Zersetzung hervorruft. Es ist vorteilhaft, die Kondensation des Pentoxyds im oberen Teile des Kolbens zu bewerkstelligen, was durch entsprechend tiefes Untertauchen von *A* in den mit fester Kohlensäure beschickten Behälter leicht zu erreichen ist. Die Auflösung des Stickstoffpentoxyds erfolgt dann ohne merkliche Temperaturerhöhung nur durch die spülende Wirkung der Wasserdämpfe.

Der Fehler, den die Löslichkeit des Ozons in Wasser bedingen kann, kommt bei der geschilderten Arbeitsweise für das Resultat kaum in Betracht.

Der nach erfolgter Absorption abgelesene Gasdruck entspricht dem, um den Dampfdruck der Lösung vermehrten Druck des Sauerstoffes. Angaben über den Dampfdruck so verdünnter Salpetersäuren, wie sie unsere Lösungen darstellen (1·5% bis 7·7% HNO_3), liegen nicht vor. Da der HNO_3-Partialdruck dieser Säuren, wie eine Extrapolation der von Saposchnikoff[1] an konzentrierten Säuren gemessenen Drucke lehrt, zu vernachlässigen ist, so kann die Dampfdruckerniedrigung, welche das Wasser erfährt, in bekannter Weise mittelst des Raoult'schen Satzes berechnet werden. Deshalb wurden die Konzentrationen der gebildeten Salpetersäuren titrimetrisch bestimmt.

Bezeichnet man mit p_1 den Gasdruck knapp vor der Absorption, mit p_2 den um den Dampfdruck der Absorptionsflüssigkeit verminderten Gasdruck nach beendeter Absorption, mit V_A das Volumen des Behälters A, mit V_W das unter Berücksichtigung der Räumigkeit des Wassers aus dem Wassergewichte berechnete Volumen der eingebrachten Flüssigkeit, so ergibt sich für den Dampfdruck P des Stickstoffpentoxyds die Beziehung:

$$P : p_1 = \left[V_A - (V_A - V_W) \frac{p_2}{p_1} \right] : V_A$$

und hieraus der Sublimationsdruck zu

$$P = p_1 - p_2 + \frac{V_W}{V_A} \cdot p_2.$$

Die geschilderte Arbeits- und Berechnungsweise soll im folgenden an einem beliebig herausgegriffenen Versuche zahlenmäßig erläutert werden.

[1] Z. phys. Chemie, *53*, 233 (1905).

Versuch Nr. 2 bei 8·7° C.

Außentemperatur zu Beginn 14° C., zu Ende des Versuches 15° C.

Zeit in Minuten	Barometerstand reduziert in *mm* Hg	Überdruck in *mm* Hg beobachtet	Überdruck in *mm* Hg korrigiert
	Ozonzerfall		
0	737·0	—	—
2	737·0	19·0	20·1
6	737·0	25·25	26·8
10	737·0	29·25	31·1
15	737·0	32·5	34·5
25	737·0	27·25	39·6
30	737·0	39·0	41·4
35	736·9	40·0	42·6
45	736·9	43·0	45·7
50	736·9	44·0	46·8
60	736·9	46·0	49·5
70	736·9	47·5	50·6
80	736·9	48·75	51·8
90	736·9	49·25	52·4
95	736·8	49·5	**52·6**
	Absorption		
120	736·8	33·75	36·1

Zur Absorption verwendet: 26·18 *g* Wasser.
Titration: 1·4770 *g* HNO_3 entsprechend 5·64% HNO_3.
Wasserdampftension: 8·41 *mm* Hg.
Dampfdruckerniedrigung: 0·26 *mm* Hg.

Dampfdruck der Lösung = 8·41 − 0·26 = 8·15 *mm* Hg.

$p_1 = 736·8 + 52·6 = 789·4$ *mm* Hg,

$p_2 = 736·8 + 36·15 - 8·15 = 764·8$ *mm* Hg,

$V_A = 218·03$ *cm*³,

$V_W = 26·18$ *cm*³.

$P = \mathbf{116·4}$ *mm* Hg.

In Tabelle I findet sich eine Zusammenstellung des Versuchsmaterials. Versuch I a bei 0° C. wurde aus später zu erörternden Gründen ohne Ozon durchgeführt.

Tabelle I.

$V_A = 218 \cdot 03\ cm^3$.

Versuchsnummer	Temperatur in °C.	Barometerstand reduz. in *mm* Hg	Druck im Meßgefäß vor der Absorption p_1	Druck im Meßgefäß nach der Absorption p_1	Zur Absorption verwendete Wassermenge in Gramm	Gramme HNO_3 in der Absorptionsflüssigkeit	Konzentration der Säure in Prozent HNO_3	Wasserdampftension in *mm* Hg	Dampfdruckerniedrigung in *mm* Hg	Dampfdruck der Lösung in *mm* Hg	Gasdruck im Meßgefäß nach der Absorption, korr. p_2	Sublimationsdruck des N_2O_5 in *mm* Hg P	P Mittelwerte
1 a [1]	0·0	744·9	768·9	765·9	17·55	1·3555	7·72	4·60	0·20	4·4	761·5	54·6	54·6
1	0·25	746·6	790·2	783·3	12·52	0·8318	6·65	4·66	0·17	4·49	778·8	56·1	56·1
2	8·7	736·8	789·45	772·9	26·18	1·4770	5·64	8·41	0·26	8·15	764·8	116·4	116·6
3	8·7	729·4	781·0	825·4	40·79	0·6238	1·5	8·41	0·07	8·34	817·1	116·8	
4	12·25	744·5	789·5	786·0	40·40	2·1847	5·4	10·65	0·32	10·33	775·7	157·7	157·7
5	12·30	740·0	790·6	781·4	39·44	1·6726	4·24	10·69	0·25	10·44	771·0	159·1	159·1
6	15·0	734·5	789·6	802·1	49·06	1·3757	2·80	12·73	0·20	12·53	789·6	196·2	196·75
7	15·0	729·4	792·4	783·2	49·68	2·3861	4·8	12·73	0·34	12·39	770·8	197·3	
8	17·5	733·1	803·1	789·4	59·16	0·8958	1·5	14·91	0·13	14·78	774·6	239·0	240·9
9	17·5	732·8	795·7	789·7	62·40	1·6529	2·65	14·91	0·22	14·69	775·0	242·8	

[1] Bei Versuch 1 *a* $V_A = 283 \cdot 4\ cm^3$.

Die nach der statischen Methode ermittelten Sublimationsdrucke lassen sich durch die Dampfdruckformel[1]

$$\log P_{mm} = -\frac{3161 \cdot 2}{T} + 1 \cdot 75 \log T - 0 \cdot 00606\, T + 10 \cdot 771$$

darstellen, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle II.

T	P berechnet	P gefunden
273·0	55·0	54·6
273·2	56·4	56·1
281·7	117·5	116·6
285·3	158·3	159·1
288·0	196·8	196·8
290·5	240·2	240·9

Dynamische Methode.

Für die Temperaturen unter 0° C. wurde die Durchströmungsmethode gewählt. Eine gemessene Menge Sauerstoff wurde durch ein mit Stickstoffpentoxyd gefülltes und auf konstanter Temperatur gehaltenes Gefäß so geleitet, daß Sättigung eintrat. Das gesättigte Gas durchstrich mit Wasser gefüllte Vorlagen. Durch Titration der gebildeten Salpetersäure wurden die Mole N_2O_5 bestimmt. Der Dampfdruck P ist dann durch

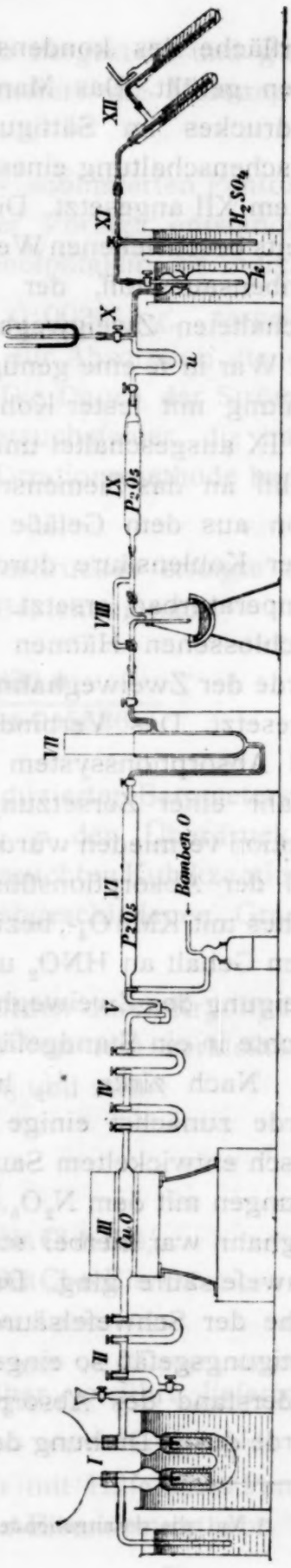
$$P = b \frac{[N_2O_5]}{[O_2] + [N_2O_5]}$$

gegeben, wenn b den Gesamtdruck im Sättigungsgefäß und die geklammerten Ausdrücke die Mole, respektive Volumprozente N_2O_5 und O_2 im gesättigten Gas bedeuten.

[1] Über die in die Nernst'sche Dampfdruckformel eingesetzten Zahlenwerte vgl. S. 1043 ff.

Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Die Versuchsanordnung ergibt sich aus Fig. 1. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus 15 prozentiger Natronlauge zwischen Nickelelektroden im Gefäß I erzeugt. Zur Bestimmung der Sauerstoffmenge dienten ein in den Stromkreis eingeschaltetes Präzisionsamperemeter, respektive ein Kupfercoulometer. Auf die Reinigung und Trocknung des Sauerstoffes wurde besonderer Wert gelegt. Er durchstrich der Reihe nach (II bis VI) ein mit Glasperlen und Schwefelsäure beschicktes und ein mit Natronkalk und Chlorcalcium gefülltes U-Rohr, ein Kupferoxyd enthaltendes und erhitztes Glasrohr, ein Natronkalk- und ein Chlorcalciumrohr, einen Blasenzähler mit Schwefelsäure und ein zirka 30 *cm* langes Phosphorpentoxydrohr. An letzteres wurde die aus den Teilen VII bis IX bestehende Anordnung zur Darstellung von Stickstoffpentoxyd[1] angeschlossen. Auf dieses System folgte das eigentliche Sättigungsgefäß *K*, dem noch ein U-Rohr vorgeschaltet war. Letzteres diente zur Vorkühlung, respektive Vorsättigung des Gasstromes. Der Kolben *K* war 25 *cm* lang, 4 *cm* weit und zur Vergrößerung der



[1] Diese Monatshefte, *34*, Juli 1913

Oberfläche des kondensierten Stickstoffpentoxyds mit Glasperlen gefüllt. Das Manometer diente zur Bestimmung des Gasdruckes im Sättigungsgefäß. An letzteres war unter Zwischenschaltung eines Zweiweghahnes XI das Absorptionssystem XII angesetzt. Die Darstellung des N_2O_5 erfolgte in der bereits beschriebenen Weise[1] unter Benützung von ozonisiertem Bombensauerstoff, der mittels eines zwischen V und VI geschalteten Zweigweghahnes getrocknet in die Ozonröhre trat. War in *K* eine genügende Menge Stickstoffpentoxyd durch Kühlung mit fester Kohlensäure kondensiert, so wurden VIII und IX ausgeschaltet und das Sättigungssystem direkt mittels Schliff an das Siemensrohr angesetzt. Nun wurde sämtliches Ozon aus dem Gefäße verdrängt und das Dewargefäß mit fester Kohlensäure durch ein solches mit dem betreffenden Temperaturbad ersetzt. Der Temperaturausgleich wurde bei geschlossenen Hähnen vor sich gehen gelassen. Indessen wurde der Zweiweghahn (XI) und das Absorptionssystem (XII) angesetzt. Das Verbindungsstück zwischen Sättigungsgefäß und Absorptionssystem war kapillar und so kurz, daß die Gefahr einer Zersetzung des N_2O_5 auf dem Wege zur Absorption vermieden wurde. Übrigens wurde immer ein aliquoter Teil der Absorptionsflüssigkeit nach Beendigung jedes Versuches mit $KMnO_4$-, beziehungsweise ZnJ_2-Stärkelösungen auf einen Gehalt an HNO_2 untersucht. Die ebenfalls kapillare Abzweigung des Zweiweghahnes war nach abwärts gebogen und tauchte in ein Standgefäß mit konzentrierter Schwefelsäure.

Nach zirka $^1/_2$ bis $^3/_4$ stündigem Temperaturausgleich wurde zunächst einige Minuten lang ein Strom von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff durch *K* geleitet, um die Rohrleitungen mit dem N_2O_5 gesättigten Gas zu erfüllen; der Zweiweghahn war hierbei so gestellt, daß der Gasstrom durch die Schwefelsäure ging. Durch Vergrößern oder Verringern der Höhe der Schwefelsäuresäule wurde der Strömungsdruck im Sättigungsgefäß so eingestellt, daß er gerade genügte, um den Widerstand des Absorptionssystems zu überwinden. Dann wurde durch Drehung des Zweiweghahnes die Verbindung des

[1] Vgl. die vorangehende Mitteilung.

Gefäßes K mit dem Absorptionssystem hergestellt und gleichzeitig durch Einschaltung des Coulometers die Messung der Sauerstoffmenge begonnen.

Die analytische Bestimmung des sublimierten Pentoxyds geschah durch Titration der in der Vorlage entstandenen Salpetersäure mit $^n/_{20}$ NaOH und Phenolphtalein als Indikator.

1 cm^3 der Lauge entsprach 0·002813 g, respektive 0·5836 cm^3 N_2O_5 (0°, 760 mm). Das zur Absorption dienende Wasser war frei von Kohlensäure. Die Dauer der Strömung wurde derart bemessen, daß die Versuchsfehler, die hauptsächlich durch die Genauigkeit der Titrationsmethode bedingt sind, außer Betracht kamen.

Die Berechnung des Sublimationsdruckes erfolgte dann entsprechend der p. 1034 gegebenen Beziehung nach

$$P = (b_0 + p) \cdot \frac{0{\cdot}5836\, n}{q \,.\, 176{\cdot}08 + 0{\cdot}5836\, n}$$

Hier bedeuten b_0 den mittleren reduzierten Barometerstand während der Dauer des Versuches, p den Überdruck im Sättigungsgefäß, n die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^n/_{20}$ NaOH, q die im Coulometer abgeschiedenen Gramme Kupfer.

Die Temperaturbäder unter 0° wurden durch Kryohydrate, hergestellt durch inniges Vermengen von fein zerkleinertem Eis mit verschiedenen Salzen, erhalten, und zwar:

$-10{\cdot}7°$ aus KCl + Eis,
$-21{\cdot}0°$ » NaCl + Eis,
$-26{\cdot}5°$ » NH_4NO_3 + NaCl + Eis,
$-30°$ » NH_4NO_3 + NaCl + Eis,
$-34{\cdot}5°$ » $MgCl_2$ + Eis.

Feste Kohlensäure mit wenig Äther verrührt, lieferte die Temperatur von $-80°$.

Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe eines Pentanthermometers. Dadurch, daß die Salz-Eismischung von Zeit

zu Zeit aufgerührt wurde, konnte die Temperatur in versilberten Dewargefäßen mehrere Stunden lang auf 0·5° konstant gehalten werden.

Die maximale Geschwindigkeit, bei welcher noch zuverlässig Sättigung eintritt, wurde durch Versuchsreihen ermittelt, indem die Strömungsgeschwindigkeit so lange verkleinert wurde, bis sich nahezu konstante Werte ergaben. Andrerseits wurden einige Bestimmungen mit Vorsättigung durchgeführt, wobei der Gasstrom vor Eintritt in das eigentliche Sättigungsgefäß im vorgeschalteten U-Rohr bei etwas höherer Temperatur über N_2O_5 strich.

Die folgende Zusammenstellung z. B. zeigt eine Versuchsreihe bei $t = -0{\cdot}1°$ C.:

Strömungsgeschwindigkeit in cm^3 Sauerstoff pro Stunde:	P in *mm* Hg:
729	46·25
417	49·49
313	50·80
208	50·89
208 (mit Vorsättigung)	50·96

Hier ergibt sich der Sublimationsdruck als Mittel der letzten zwei Zahlen zu $P = 50{\cdot}93$ *mm*.

In der folgenden Tabelle III sind die Versuchsdaten für das Temperaturgebiet $-30°$ bis $+10{\cdot}5°$ zusammengestellt. Die durch fetten Druck hervorgehobenen Sublimationsdrucke wurden mit Vorsättigung des Gasstromes gewonnen.

Bei $-80°$ war eine exakte Bestimmung wegen Versagens der analytischen Methoden nicht durchführbar. Der Dampfdruck hat hier, wie sich durch Extrapolation ergibt, die Größenordnung von 10^{-3} *mm*. Es wurde durch einen Versuch (Nr. 11) bloß der negative Nachweis erbracht, daß die Sublimationsspannung bei dieser Temperatur weniger als 0·02 *mm* Hg beträgt.

Tabelle III.

Versuchsnummer	Temperatur in ° C.	Stromstärke in Ampere	Zeit in Minuten	Kubikzentimeter Sauerstoff pro Stunde	Abgeschiedenes Kupfer in Gramm	Gesamtsauerstoff in Kubikzentimeter	Kubikzentimeter $n/_{20}$ NaOH	Kubikzentimeter N_2O_3	b_0 in *mm* Hg	p in *mm* Hg	P in *mm* Hg	Sublimationsdruck Mittelwerte
29	10·55	1	zirka 150	208	1·789	314·94	115·4	67·23	729·6	22·0	132·22	132·2
24	8·7	1	» 150	208	3·071	540·78	159·6	93·14	735·5	23·0	111·45	111·2
25	8·7	0·8	» 120	166	1·976	347·88	102·2	59·64	735·9	22·0	110·90	
19	0·0	1	» 150	208	3·111	547·73	17·15	40·04	736·0	20·0	51·50	51·5
6	−0·1	1·5	135	312	—	704·7	86·0	50·19	742·8	8·75	49·97	50·9
12	−0·1	1	240	208	—	835·20	102·0	59·53	744·9	20·0	50·89	
13	−0·1	1	122	208	—	424·56	52·0	30·35	743·9	20·0	50·96	
20	−0·1	1	» 90	208	1·832	322·63	40·1	23·40	732·5	20·5	50·93	

Versuchsnummer	Temperatur in °C.	Stromstärke in Amper.	Zeit in Minuten	Kubikzentimeter Sauerstoff pro Stunde	Abgeschiedenes Kupfer in Gramm	Gesamtsauerstoff in Kubikzentimeter	Kubikzentimeter $n/_{20}$ NaOH	Kubikzentimeter N_2O_5	b_0 in *mm* Hg	p in *mm* Hg	p in *mm* Hg	Sublimationsdruck Mittelwerte
34	−10·7	0·6	zirka 120	126	1·499	263·96	11·1	6·48	740·8	23·5	**18·31**	18·6
39	−10·7	0·5	» 160	104	1·631	287·15	12·5	7·29	738·6	21·75	18·84	
8	−21	1·5	140	312	—	730·80	10·25	5·98	746·1	18·25	6·20	6·3
14	−21	1	170	208	—	591·60	8·55	4·99	739·4	19·75	**6·35**	
21	−21	1	» 60	208	1·262	222·28	3·25	1·90	733·8	22·0	**6·39**	
22	−21	0·8	» 250	166	4·143	729·53	10·35	6·04	734·9	21·0	**6·21**	
15	−26·5	1	65	208	—	226·20	1·7	0·99	742·2	20·75	**3·33**	3·3
23	−26·5	0·8	» 120	166	1·943	342·14	2·55	1·49	736·2	21·0	**3·28**	
31	−30	0·75	136	156	1·885	331·95	1·70	0·99	731·2	23·0	2·25	2·3
32	−30	0·6	220	126	2·672	470·45	2·5	1·46	732·45	22·25	2·33	
11	−80	1·5	180	312	—	939·6	< 0·05	< 0·03	743·1	17·25	< 0·02	< 0·02

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der nach den beiden Methoden durchgeführten Sublimationsdruckmessungen stellen sich wie folgt dar:

Tabelle IV.

Sublimationsdruck in *mm* Hg.

$t°$	Dynamische Methode	Statische Methode
−30	2·3	—
−26·5	3·3	—
−21	6·3	—
−10·7	18·6	—
− 0·1	50·9	—
0·0	51·5	—
+ 0·25	(52·8)[1]	56·1
+ 8·7	111·2	116·6
+10·55	132·2	—
+12·25	—	157·7
+12·3	—	159·1
+15·0	—	196·8
+17·5	—	240·9

Wie aus der Tabelle und noch besser aus einer graphischen Darstellung ersichtlich, stehen die nach verschiedenen Methoden ermittelten Sublimationsdruckkurven nicht miteinander in Einklang. Die statischen Werte erscheinen gegenüber den nach der Strömungsmethode bestimmten zu hoch; die Differenzen von durchschnittlich 5% des Dampfdruckwertes überschreiten die beiderseitigen Versuchsfehler, so daß die Annahme von Mittelwerten nicht zulässig erscheint, und dies um so mehr, als die mit der Temperatur ansteigenden Abweichungen nur in einer Richtung liegen.

[1] Durch Interpolation bestimmt.

Diese einseitige Abweichung ließe sich leicht erklären, wenn es bei den statischen Versuchen zu einer teilweisen Dissoziation des N_2O_5 gekommen wäre. Diese erscheint aber durch die geschilderte Arbeitsweise mit Ozon ausgeschlossen. Es wäre bei Annahme einer, gegenüber der Sublimationsgeschwindigkeit merklichen Dissoziationsgeschwindigkeit eher zu erwarten, daß die dynamische Methode höhere Werte als die statische ergeben wird. Die gegenteilige Tatsache spricht dafür, daß die Dissoziationsgeschwindigkeit im Temperaturgebiet unserer dynamischen Versuche nicht merklich in Betracht kommt.[1]

Daß schließlich durch die Gegenwart von Ozon störende Nebenreaktionen, die zur Bildung eines Körpers mit meßbarer Dampfspannung führen könnten, nicht eintreten, lehrt Versuch 1 *a* der Tabelle I, der ohne Ozon, mit Sauerstoff allein, durchgeführt wurde und dessen Meßergebnis sich in die Reihe der anderen statischen Bestimmungen fügt.

Zwanglos finden die ermittelten Abweichungen ihre Erklärung in einem geringfügigen, für die Sättigung nicht ausreichenden Gehalt des Bodenkörpers an Monohydrat HNO_3.[2]

[1] Daß N_2O_5 selbst bei 0° C. dissoziert, wird durch den manometrisch leicht meßbaren Ozonzerfall bei dieser Temperatur in Gegenwart von N_2O_5 bewiesen, während reines Ozon nach Warburg, Ann. Phys. [4] *9*, 1286 [1902] und Chapmann und Jones, J. Ch. Soc., *97*, 2463 [1910] noch bei Zimmertemperatur praktisch vollständig beständig ist. Doch führte bei den Strömungsversuchen die Dissoziation selbst bei +8·7° C. nicht zu analytisch nachweisbaren Mengen an N_2O_4.

[2] Die höchst bestimmte Differenz zwischen statischen und dynamischen Versuchen ist bei 8·7° C. 5·6 *mm*, respektive 5 %. Schreibt man diese Druckdifferenz dem Monohydrat zu, so entspricht dieselbe bei dem Volumen des Meßgefäßes von zirka 200 cm^3 0·004 *g* HNO_3. Es brauchten demnach den 1·5 *g* N_2O_5, die durchschnittlich als Bodenkörper verwendet wurden, nur 0·25 % Hydrat beigemengt sein, um die Differenz zwischen den beiden Versuchsreihen zu erklären. Zur Erzeugung dieser 0·004 *g* HNO_3 genügt aber, wie sich aus den geometrischen Dimensionen des Meßgefäßes errechnet, bereits eine Wasserhaut von $6 \cdot 10^{-5}$ *mm* Dicke. Einer Arbeit von A. Saposchnikoff (Z. phys. Ch., *53*, 233) läßt sich entnehmen, daß der Dampfdruck des Monohydrats bei 15° C. zirka 47 *mm* beträgt. Hieraus und aus dem Berthelot'schen Wert der Verdampfungswärme für HNO_3 im Betrage von 7250 cal (Landolt-Börnstein Tabellen, 4. Aufl., p. 835) berechnet sich nach der Gleichung von Clausius-Clapeyron für 8·7° C. ein Hydratdampfdruck von 11 *mm* Hg. Da die beob-

Ein solcher wird zwar bei beiden Methoden seiner absoluten Größe nach nicht sehr verschieden sein können, da in allen Fällen annähernd gleiche Mengen Pentoxyd in den Meßgefäßen kondensiert wurden; die relative Wirkung auf die Dampfdruckmessungen wird aber bei den statistischen Bestimmungen mehr ins Gewicht fallen als bei den Strömungsversuchen, die mit einer drei- bis viermal so großen Gasmenge durchgeführt wurden.[1] Schließlich wird in Temperaturgebieten, in denen sich HNO_3 zersetzt, eine weitere Dampfdruckerhöhung vorgetäuscht werden, während mit fallender Temperatur die durch den Dampfdruck des Hydrats bedingte Abweichung immer stärker zurücktreten muß. Aus diesen Gründen erscheinen die statisch ermittelten Drucke im Vergleich zu den dynamischen mit einem größeren Fehler behaftet.

Anwendung der Nernst'schen Dampfdruckformel auf die Meßergebnisse.

In der Dampfdruckformel:[2]

$$\log P = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T - \frac{\varepsilon}{4{\cdot}571}\,T + C \qquad (1)$$

bedeuten P den Sublimationsdruck, λ_0 die Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt, $-\varepsilon$ die Differenz der Temperatur-

achtete Differenz aber nur 6 *mm* beträgt, so ist zu schließen, daß der Hydratgehalt des Bodenkörpers nicht ausreicht, um bei 8° und darüber Sättigung zu erzielen.

[1] Es liegen auch dynamische Bestimmungen vor, bei welchen nur geringe Gasmengen zur Verwendung gelangten, doch gehören diese einem tieferen Temperaturgebiete, bei welchem der Dampfdruck von Monohydrat jedenfalls zu vernachlässigen ist, an.

[2] Nernst, Theoretische Chemie, 7. Auflage, p. 236. Göttinger Nachrichten, 1906, Heft 1. Der Faktor 1·75 im Glied 1·75 log T, die durch R (Gaskonstante) dividierte Differenz der Molwärmen von Gas und Kondensat beim absoluten Nullpunkt, wäre den neueren Forschungen gemäß durch den Wert $\frac{5}{R} = 2{\cdot}5$ zu ersetzen. Im folgenden wird mit dem alten Wert gerechnet.

koeffizienten von Gas und Kondensat, C die »chemische Konstante«.

Zur numerischen Auswertung der Sublimationsdrucke ist die Kenntnis der drei individuellen Konstanten λ_0, ε und C erforderlich. Hierfür stehen zwei Wege offen:

Einerseits können dieselben durch Rechnung aus drei Dampfdruckwerten gewonnen werden; doch ist dieser Weg nur einwandfrei, wenn die P-T-Kurve bis zu hinreichend niedrigen Druckgebieten vorliegt.

Andrerseits besitzen sämtliche Konstanten eine wohldefinierte physikalische Bedeutung. So ist ε im Sinne obiger Definition durch die Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{1}{2T}(c - n \,.\, 1{\cdot}5) \qquad (2)$$

bestimmt, in der c die Molwärme des Kondensats bei der Temperatur T und n die Anzahl der im Molekül des Dampfes vorhandenen Atome bedeuten.

Ist ε bekannt, so errechnet sich λ_0 aus einem bekannten Wert der Verdampfungswärme λ_T nach:

$$\lambda_T = (\lambda_0 + 3{\cdot}5\,T - \varepsilon\,T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right) \qquad (3)$$

π_0 ist der kritische Druck.

C, die chemische Konstante, hat sich bei den bisher untersuchten Fällen in der Größe von zirka 3 ergeben, wenn P in Atmosphären ausgedrückt wird.

Für die numerische Auswertung der Konstanten λ_0 und ε des Stickstoffpentoxyds ist Kenntnis der spezifischen Wärme und der Verdampfungswärme dieses Stoffes erforderlich.

Angaben über die spezifische Wärme von N_2O_5 liegen unseres Wissens nicht vor. Für die Sublimationswärme existiert bloß ein einziger von Berthelot[1] auf indirektem Wege gewonnener Wert bei $+10°$ C.:

$$\lambda_{10} = 13100 \text{ cal.}$$

[1] Berthelot, Ann. chim. phys., V., *6*, 170 (1875).

Zur Kontrolle dieser Zahl ziehen wir die aus den gemessenen Sublimationsdrucken nach der Gleichung von Clausius-Clapeyron

$$\lambda = 4{\cdot}571 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1}$$

errechneten Sublimationswärmen heran und finden, indem wir die bei $+10{\cdot}5°$ C. dynamisch durchgeführte Einzelbestimmung unberücksichtigt lassen,[1] folgende Werte für λ:

T	P	λ
252	6·3	
		13750
262·3	18·6	
		13530
273	51·5	
		13500
281·7	111·2	

Die Differenz zwischen Berthelot's experimentell bestimmten Wert und dem thermodynamisch berechneten beträgt kaum 3%, so daß wir den ersteren den weiteren Betrachtungen zugrunde legen können.

Um uns über die spezifische Wärme des festen N_2O_5 zu orientieren, haben wir dieselbe nach der Mischungsmethode zwischen $-80°$ und $+5°$ C. wie folgt ermittelt.

Eine bekannte Menge der Substanz (zirka $1{\cdot}5\,g$) wurde in eine Glaskapsel kondensiert, die Kapsel abgeschmolzen und diese nach mehrstündiger Kühlung mit fester Kohlensäure in ein mit Wasser von $+5°$ gefülltes Dewar-Gefäß, das als Kalorimeter diente, eingetragen. Unter Berücksichtigung der spezifischen Wärme des Thüringerglases[2] ergaben zwei Versuche die Werte:

$0{\cdot}2297$ und $0{\cdot}2500$
im Mittel $= \mathbf{0{\cdot}24}$.

Die Molwärme zwischen $-80°$ und $+5°$ beträgt hiernach zirka $25{\cdot}9$.

[1] $P = 132{\cdot}2$. Dieser Wert erscheint infolge Dissotiation zu hoch.
[2] Nernst, Ann. Phys. (4), *36*, 395 (1911).

Auf Grund der gewonnenen Zahlen berechnet sich nun nach Gleichung (2)

$$\varepsilon = 0{\cdot}0277$$

und nach Gleichung (3) unter Vernachlässigung des Gliedes $\frac{p}{\pi_0}$

$$\lambda_0 = 14450 \text{ cal.}$$

Setzt man in die Dampfdruckformel (1) für λ_0 und ε die eben abgeleiteten Werte ein, so wird

$$\log P = -\frac{14450}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T - \frac{0{\cdot}0277}{4{\cdot}571}\,T + C \qquad (3)$$

und die »chemische Konstante«

$$C = \log P + \frac{3161{\cdot}2}{T} - 1{\cdot}75 \log T + 0{\cdot}00606\,T. \qquad (4)$$

In der folgenden Zusammenstellung finden sich unter C die aus den einzelnen dynamisch ermittelten Sublimationsdrucken berechneten Konstanten:

Tabelle V.

T	P	C
243	2·3	10·667
246·5	3·3	10.650
252	6·3	10·670
262·3	18·6	10·682
273	51·5	10·682
281·7	111·2	10·687
283·5	132·2	10·695

$C_{\text{Mittel}} = 10{\cdot}679.$

Schließlich wird durch Einsetzen dieses Zahlenwertes in (3)

$$\log P = -\frac{3161{\cdot}2}{T} + 1{\cdot}75 \log T - 0{\cdot}00606\,T + 10{\cdot}679. \qquad (5)$$

Dieser Ausdruck gibt die gemessenen Drucke in sehr befriedigender Weise bis $T = 273$ wieder, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Tabelle VI.

T	P berechnet	P gefunden
193	0·001	< 0·02
243	2·3	2·3
246·5	3·4	3·3
252·	6·5	6·3
262·3	18·9	18·6
273	51·2	51·5
281·7	109·2	111·2
283·5	127·4	132·2

Oberhalb 0° macht sich Dissoziation des N_2O_5 geltend, die bei 0° nur kinetisch, bei +10·5° bereits chemisch nachgewiesen werden konnte. Auch der geringfügige Hydratgehalt des Pentoxyds wird sich oberhalb 0° im Sinne einer Erhöhung der Dampfdruckwerte bemerkbar machen.

Die statisch ermittelten Sublimationsdrucke, die um zirka 5 % höher liegen als die dynamischen, lassen sich, wie in Tabelle II gezeigt wurde, ebenfalls durch Gleichung (5) ausdrücken, wenn für die chemische Konstante statt 10·679 der wenig höhere Wert 10·771 eingesetzt wird.

Nach Gleichung (5) erreicht der Sublimationsdruck des N_2O_5 eine Atmosphäre bei 34° C. Eine Überprüfung dieser Zahl ist wegen der schon bei tieferer Temperatur einsetzenden starken Dissoziation ausgeschlossen. Doch ließ sich nachweisen, daß weder bei dieser noch bei höherer Temperatur (bis 40° C.) Schmelzen bei offener Erhitzung eintrat und daß die Sublimationsgeschwindigkeit in der Nähe von 34° sehr anwächst.

Auffällig hoch erscheint die »Chemische Konstante«. In Atmosphären ausgedrückt, nimmt sie nach

$$C_{\text{Atm}} = C_{mm} - \log 760$$

den Wert 7·8 an und weicht damit wesentlich von dem normalen um 3 liegenden ab. Im Zusammenhang mit dieser Abweichung steht, daß der Quotient von molekularer Verdampfungswärme und der dem Sublimationsdruck einer Atmosphäre entsprechenden Temperatur

$$\frac{\lambda}{T_0} = \frac{12900}{273+34} = 42$$

beträgt, während nach der von Nernst »revidierten Regel von Trouton«, welche die chemische Konstante 3 beinhaltet,[1]

$$\frac{\lambda}{T_0} = 9{\cdot}5 \log T_0 - 0{\cdot}007\, T_0$$

21·4 ist. Nachdem das N_2O_5 im Gaszustand normale Dampfdichte besitzt, so weisen der Quotient 42, respektive die chemische Konstante 7·8 auf eine Polymerisation des Stickstoffpentoxydmoleküls im festen Zustand hin.

Zusammenfassung.

Für die Messung der Sublimationsdrucke von Stickstoffpentoxyd zwischen 0° und +17·5° C. wurde eine statische Methode angegeben, welche die durch Dissoziation des Pentoxyds bedingten Fehlerquellen vermeidet. Im Temperaturgebiet von —80° bis +10·5° wurde die Durchströmungsmethode benützt. Die nach dieser Methode gemessenen Sublimationsdrucke lassen sich durch die Nernst'sche Dampfdruckformel

$$\log P_{mm} = -\frac{3161{\cdot}2}{T} + 1{\cdot}75 \log T - 0{\cdot}00606\, T + 10{\cdot}679$$

[1] Nernst, Göttinger Nachrichten 1906, Heft 1.

darstellen. Der hohe Wert der chemischen Konstanten weist auf eine Polymerisation des Stickstoffpentoxydmoleküls im festen Zustande hin.

Die mittlere spezifische Wärme des Pentoxyds zwischen −80° und +5° C. wurde zu zirka 0·24 bestimmt.

Dem Direktor der k. k. Staatsgewerbeschule, Herrn Regierungsrat W. Kalmann, danken wir für das fördernde Interesse, das er dieser und der vorangehenden Arbeit zuteil werden ließ.

darstellen. Der hohe Wert der chemischen Konstanten weist auf eine Polymerisation des Stickstoffpentoxydmoleküls im festen Zustande hin.

Die mittlere spezifische Wärme des Pentoxyds zwischen −80° und +6° C. wurde zu zirka 0·24 bestimmt.

Dem Direktor der k. k. Staatsgewerbeschule, Herrn Regierungsrat W. Kalmann, danken wir für das fördernde Interesse, das er dieser und der vorangehenden Arbeit zuteil werden ließ.

Über die Darstellung und den Schmelzpunkt von Stickstoffpentoxyd

von

Franz Russ und **Ernst Pokorny.**

Aus der k. k. Staatsgewerbeschule chemisch-technischer Richtung in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

1. Die Darstellung des Stickstoffpentoxyds in einer Reinheit, wie sie z. B. für die Bestimmung der physikalischen Konstanten dieses Stoffes erforderlich ist, gelingt nach den älteren in der Literatur angegebenen Methoden hauptsächlich deshalb nicht, weil dieselben der Eigenschaft des Pentoxyds, sehr leicht in Stickstofftetroxyd und Sauerstoff zu zerfallen, nur ungenügend Rechnung tragen. Schon Deville,[1] der als Erster das Pentoxyd aus Silbernitrat und Chlor gewann, bemerkt, daß die nach seiner Methode erhaltenen Krystalle nur bei Temperaturen unterhalb + 8° C. längere Zeit haltbar sind. Die älteren Methoden zur Gewinnung des Pentoxyds arbeiten aber durchwegs bei Temperaturen, bei denen die Zerfallsgeschwindigkeit bereits sehr erhebliche Werte annimmt. So wird die Deville'sche Reaktion bei 95° eingeleitet und bei 55 bis 60° fortgesetzt; bei Odet und Vignon,[2] die an Stelle von Chlor $PO Cl_3$ verwenden, setzt die Reaktion bei 60 bis 70° ein. Aus einer Mischung von weitgehend entwässerter Salpetersäure mit Phosphorpentoxyd konnte Weber[3] schon

[1] Deville, Ann. chim. phys., III, *28*, 241 (1850).

[2] Odet und Vignon, C. r. *69*, 1142 (1869), *70*, 96 (1870).

[3] Weber, Pogg. Ann., *147*, 113 (1872) und J. pr. Ch., *6*, 342 (1873).

bei 35° N_2O_5 erhalten und so den Zerfall gegenüber Deville und Odet und Vignon vermindern. Schließlich hat Berthelot[1] die immerhin nicht unbeträchtliche Zersetzung des Anhydrids, die bei Weber auftritt, durch zweckmäßigere Kühlung noch weiter zu verringern versucht.

In allen genannten Fällen wird das N_2O_5 in einer gekühlten Vorlage in Form von Krystallen kondensiert und ist mit mehr oder weniger N_2O_4, bei Berthelot-Weber auch mit Hydrat verunreinigt, dessen Zersetzung durch Phosphorpentoxyd unter den genannten Umständen nicht quantitativ durchzuführen ist und welches bei der Destillation mit übergeht. Zwar gibt Berthelot an, daß bei seiner Arbeitsweise zunächst ganz reines N_2O_5 überdestilliert und sich erst später eine braune, hydrathältige Flüssigkeit kondensiert. Doch liegt, wie unsere Versuche über den Schmelzpunkt des N_2O_5 zeigen werden, keine Gewähr für die Reinheit des Berthelot'schen Produktes vor.

Den eben besprochenen Verfahren gegenüber bedeutet eine von Helbig angegebene Methode einen Fortschritt. Helbig beobachtete zunächst, daß NO_2 durch Ozon spontan entfärbt und zu N_2O_5 oxydiert wird.[2] Zur Darstellung des Pentoxyds[3] leitet er über flüssiges, auf der Temperatur einer Eis-Kochsalzmischung gehaltenes Tetroxyd Ozon und kondensiert das Pentoxyd in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage. Es ist ersichtlich, daß bei der Helbig'schen Methode das Pentoxyd stets in Temperaturgebieten verweilt, bei denen es beständig bleibt.[4]

Das Pentoxyd kann schließlich direkt aus seinen Elementen durch Einwirkung elektrischer Entladungen gewonnen werden, wenn man, wie Ehrlich und Russ[5] nachwiesen, die Entladungen so führt, daß Ozon stets gegenwärtig ist.

---

[1] Berthelot, Bull. Soc. chim., *21*, 53 (1874) und Ann. chim. phys., V, *6*, 203 (1875).

[2] Helbig, Atti Lincei, *11*, II, 311 (1902).

[3] Helbig, Atti Lincei, *12*, I, 211 (1903).

[4] Die Ergebnisse einer Wiederholung der Helbig'schen Methode sollen später veröffentlicht werden.

[5] Ehrlich und Russ, Monatshefte für Chemie, *32*, 917 (1911).

Bei der Verfolgung der hierbei ablaufenden Reaktionen zeigte sich u. a., daß der Zerfall des Ozons durch N_2O_5 beschleunigt wird, respektive daß N_2O_5 vor seinem Zerfall durch Ozon auf Kosten des letzteren geschützt werden kann, etwa nach

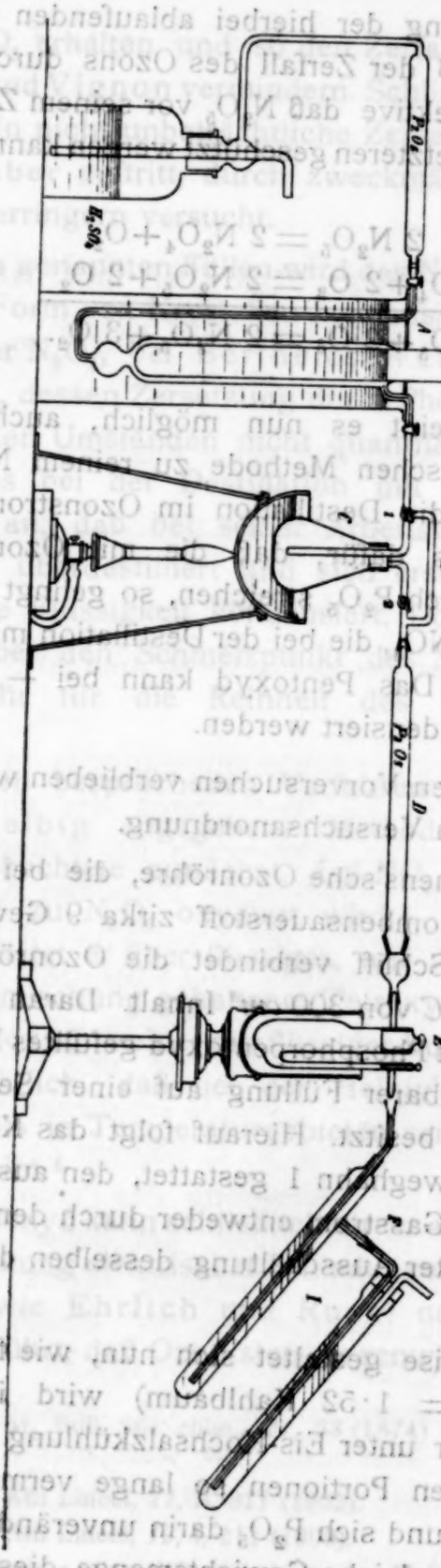
$$2\,N_2O_5 = 2\,N_2O_4 + O_2$$
$$2\,N_2O_4 + 2\,O_3 = 2\,N_2O_5 + 2\,O_2$$
$$\overline{2\,N_2O_5 + 2\,O_3 = 2\,N_2O_5 + 3\,O_2}.$$

Hiedurch erscheint es nun möglich, auch mit Hilfe der Berthelot-Weber'schen Methode zu reinem N_2O_5 zu gelangen, wenn man die Destillation im Ozonstrom vornimmt. Sorgt man überdies dafür, daß die mit Ozon beladenen Destillationsgase durch P_2O_5 streichen, so gelingt es auch die letzten Anteile an HNO_3, die bei der Destillation mit übergehen, zu dehydratisieren. Das Pentoxyd kann bei — 80° C. praktisch vollständig kondensiert werden.

2. Nach mehreren Vorversuchen verblieben wir bei der in der Figur skizzierten Versuchsanordnung.

A ist eine Siemens'sche Ozonröhre, die bei Verwendung von strömendem Bombensauerstoff zirka 9 Gewichtsprozent Ozon liefert. Ein Schliff verbindet die Ozonröhre mit dem Destillationskolben *C* von 300 cm^3 Inhalt. Daran schließt sich ein 30 *cm* langes mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr, welches zwecks auswechselbarer Füllung auf einer Seite eine aufgeschliffene Kappe besitzt. Hierauf folgt das Kondensationsgefäß *E*. Der Zweiweghahn 1 gestattet, den aus der Siemensröhre austretenden Gasstrom entweder durch den Destillationskolben *C* oder unter Ausschaltung desselben durch *B* und *D* in E zu leiten.

Die Arbeitsweise gestaltet sich nun, wie folgt: Stärkste Salpetersäure ($d = 1{\cdot}52$ Kahlbaum) wird in *C* wie bei Berthelot-Weber unter Eis-Kochsalzkühlung mit Phosphorpentoxyd in kleinen Portionen so lange vermischt, bis die Masse teigig wird und sich P_2O_5 darin unverändert hält, wozu etwas mehr als die gleiche Gewichtsmenge dieses Stoffes notwendig ist.


P_2O_5
A
B
C
D
E
F
G
H
I
K

Hierauf wird der Kolben *C* an *B* angesetzt, Ozon mit einer Geschwindigkeit von zirka 1·5 bis 2 *l* pro Stunde durchgeleitet und der Kolben am Wasserbade langsam angewärmt. Die Destillation muß so geführt werden, daß in dem aus dem Kondensationsgefäß austretenden Gasstrom noch Ozon enthalten ist. Dies wird bei unserer Versuchsanordnung dann erzielt, wenn die Temperatur von 30° erst nach zirka einer halben Stunde erreicht wird. Bei dieser Temperatur wird die anfangs feste Masse im Kolben flüssig und es geht die Hauptmenge des N_2O_5 über; von 35° an wird die Temperatur konstant gehalten. Eine Steigerung über 35° wird vermieden, weil die verfügbare Menge Ozon zur Oxydation der Mengen nitroser Gase, die bei dieser Temperatur durch erhöhten N_2O_5-Zerfall entstehen, nicht mehr ausreicht.

Zu starke Gasentwicklung (Schäumen) in *C* ist durch Kühlen mit Eis oder kaltem Wasser zu mäßigen, da sonst auch N_2O_4 in *E* kondensiert wird und Ozon auf das feste Kondensat nur oberflächlich oxydierend einwirkt.[1]

Verwendet man Luft statt Sauerstoff, so ist in Anbetracht der geringeren Ozonkonzentration die Destillation noch vorsichtiger zu führen.

Die Verwendung fester Kohlensäure zur Kondensation statt einer Eis-Kochsalzmischung ist bei der vorliegenden Methode notwendig, weil der Sublimationsdruck des N_2O_5, wie sich aus der nachfolgenden Mitteilung ergeben wird, bei — 21° zirka 7 *mm* Hg beträgt. Die diesem Partialdruck entsprechende Menge N_2O_5 würde bei Verwendung einer Eis-Kochsalzkühlung verloren gehen. Nun ist der N_2O_5-Partialdruck der resultierenden Destillationsgase sehr gering, so daß ein Verlust von der angegebenen Größe die Ausbeute stark beeinträchtigen würde. Andrerseits ist die Verwendung flüssiger Luft zur Kondensation[2] überflüssig, da der Sublimationsdruck schon bei — 80° in der Größenordnung 10^{-3} *mm* Hg liegt.[3]

[1] In solchen Fällen erscheint das Produkt beim Entnehmen aus der Kältemischung gelblich gefärbt.

[2] Helbig, l. c.

[3] Vgl. die nachfolgende Mitteilung.

Unter Einhaltung der geschilderten Arbeitsweise erhält man aus zirka 15 cm^3 HNO_3 in ungefähr 2 Stunden 2 bis 3 g N_2O_5. Das sind von dem gesamten, in der Säure enthaltenen Anhydrid nur 10 bis 15%; doch kann man die Ausbeute erhöhen, indem man den Inhalt des Destillationskolbens unter Kühlung aufrührt und die Destillation fortsetzt. Ein vollständiges Ausbringen des Anhydrids ist aber schon deshalb nicht erzielbar, weil N_2O_5 von P_2O_5 in hohem Maße zurückgehalten wird. Durch leichtes Anwärmen des Rohres *D* kann man noch einen Teil des hier verbliebenen N_2O_5 gewinnen.

Das Pentoxyd setzt sich in der Vorlage in Form einer weißen Kruste ab. Bei langsamem Gasstrom erfolgt die Abscheidung in langen nadelförmigen Krystallen. Ein Charakteristikum des hydratfreien N_2O_5 ist die geringe Adhäsion an den Gefäßwänden, die schon Weber erwähnt.

Läßt eine Anzeichen auf Hydratgehalt schließen, so kann man mit Leichtigkeit vollkommene Reinigung erzielen, indem man ein zweites Mal im Ozonstrom über P_2O_5 sublimiert. Diese Operation kann sehr rasch erfolgen.

3. Zur Prüfung der Reinheit des erhaltenen Produktes wurde einerseits die Menge des erhaltenen Kondensats direkt im U-Rohr gewogen, andrerseits wurde das Kondensat mittels eines Ozonstromes in mit Wasser gefüllte Vorlagen geleitet. Die gebildete HNO_3 wurde titrimetrisch mit $^n/_5$NaOH bestimmt.

Als Absorptionssystem diente das von Fischer und Massenez[1] angegebene. (*F* in Fig. I.) Das Ozon passierte zwecks Entfernung der durch die Entladung eventuell gebildeten Stickoxyde ein mit Schwefelsäure gefülltes Perlrohr, an das zur Trocknung ein P_2O_5-Rohr angeschlossen war.

Das zur Absorption verwendete Wasser war kohlensäurefrei. Die Titration erfolgte in einem aliquoten Teile mit Phenolphtalein als Indikator. Die verwendeten Meßgefäße wurden geeicht.

---

[1] Fischer und Massenez, Z. anorg. Ch., *52*, 202 (1907).

1 cm^3 Lauge enthielt 0·008471 g NaOH
und entsprach 0·011427 g N_2O_5, respektive $2·1143.10^{-4}$ Mole HNO_3.

Nachstehend 3 Analysenergebnisse:

Nr.	g N_2O_5 gewogen	ccm NaOH	g N_2O_5 gefunden	Differenz
1	2·2144	193·0	2·2054	− 0·4 %
2	1·5766	137·5	1·5712	− 0·3 %
3	2·4313	212·5	2·4282	− 0·1 %

Die Abweichungen liegen innerhalb der möglichen Titrationsfehler. Das erhaltene Produkt kann demnach als praktisch hydratfrei angesehen werden.

Das nach dieser Methode gewonnene reine Stickstoffpentoxyd zeigt die von früheren Forschern beschriebenen charakteristischen Eigenschaften. Unsere Beobachtungen über die Zersetzlichkeit des N_2O_5 stehen mit den älteren Literaturangaben in Einklang.[1] Hingegen können wir die Daten über den Schmelzpunkt des Pentoxyds nicht bestätigen.

4. Über den Schmelzpunkt liegen in der Literatur[2] folgende Angaben vor:

Deville..... 29—30° C.
Weber ...zirka 30° C.
Berthelot .... 29·5° C.
Helbig..... 30—30·5° C.

Ein Schmelzen in diesem Temperaturgebiet konnten auch wir beobachten, falls das Erhitzen in gegen die Atmosphäre offenen, gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit nicht geschützten Gefäßen durchgeführt wurde. Hierbei trat stets mehr oder weniger Zersetzung des festen N_2O_5 unter Abspaltung roter Dämpfe und Verfärbung der Schmelze ein. Bei dieser Art der Schmelzpunktbestimmung ist es nicht zu vermeiden, daß

[1] Licht beschleunigt den Zerfall; so tritt in einem unversilberten, mit Eiswasser gefüllten Dewargefäß nach einiger Zeit Zersetzung ein, während diese in einem Gefäß mit Silberspiegel nicht beobachtet wurde.

[2] L. c.

das Produkt hydrathältig wird, da das Pentoxyd aus der Atmosphäre begierig Wasser aufnimmt.

Wir gingen daher so vor, daß wir vollkommen trockenes Pentoxyd im Ozonstrome in Glasröhren kondensierten, diese abschmolzen und bei tiefer Temperatur aufbewahrten.

Zur Schmelzpunktbestimmung verwendeten wir stets Substanzmengen von zirka 1 bis 2 *g*. Die Erhitzung erfolgte durch Eintauchen der Röhrchen in Wasser bestimmter Temperatur. Hierbei konnte innerhalb des Temperaturgebietes von 30 bis 40° ein definierter Schmelzpunkt niemals beobachtet werden. In allen Fällen trat zunächst unter schwacher Rotfärbung Sintern und oberflächliches Zerfließen der Masse ein; sodann bei höherer Temperatur in kürzerer, bei tieferer Temperatur in längerer Zeit unter zunehmender Zersetzung totale Verflüssigung unter Verfärbung der flüssigen Phase und Gasentwicklung.

Das Erstarren der Schmelze erfolgte erst nach starker Unterkühlung und dann sichtlich in zwei Partien; zunächst schieden sich Krystalle ab, mit wachsender Abkühlung erstarrte die ganze Masse. Nach dem Erstarren konnte Verflüssigung bei tieferer Temperatur innerhalb sehr viel kürzerer Zeit erzielt werden.

Diese Erscheinungen lassen sich am einfachsten derart deuten, daß das durch die Zersetzung entstehende N_2O_4, beziehungsweise NO_2 mit N_2O_5 einen Mischkörper bildet, dessen Schmelzpunkt abhängig ist von der Verteilung dieser beiden Stoffe, jedenfalls aber niedriger liegt als der des reinen N_2O_5. Totale Verflüssigung tritt ein, wenn mit fortschreitender Zersetzung eine solche Menge des flüssigen Mischkörpers gebildet wird, daß das unzersetzte N_2O_5 sich darin lösen kann. Daß der Eintritt der Verflüssigung durch teilweise Zersetzung des N_2O_5 bedingt ist, geht aus dem Vergleiche folgender Versuche hervor. Bei frisch dargestelltem N_2O_5 trat in geschlossenen Röhren bei 34° C. totale Verflüssigung nach 9 Minuten, bei 30·5° C. aber erst nach 15 Minuten ein, obwohl in beiden Fällen der Wärmeausgleich, wie besondere Bestimmungen ergaben, in 3 bis 4 Minuten beendet war.

Die analytische Untersuchung einer bei zirka 30 bis 30·5° flüssigen Schmelze wies einen Gehalt von 6% N_2O_4 auf.

Wir haben schließlich einige Gramme sorgfältig getrockneten Stickstoffpentoxyds nach der Methode von Helbig[1] dargestellt und in einem gegen die Athmosphäre offenen, gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit durch Phosphorpentoxyd geschützten U-Rohr erhitzt. Das Erhitzen erfolgte durch Eintauchen des Rohres in Wasserbäder verschiedener Temperatur. Hierbei wurde nur Sublimation, die oberhalb 35° rapid einsetzte, aber niemals Schmelzen beobachtet. Wurde das Schutzrohr entfernt, so bildeten sich durch das Eindringen von Feuchtigkeit Tröpfchen von Salpetersäure, die ein Schmelzen vortäuschten und sich unter Verfärbung bald zersetzten.

Sämtliche Versuche lehren, daß von einem definierten Schmelzpunkt und somit auch von einem definierten Siedepunkte des N_2O_5 nicht gesprochen werden kann. Was bisher als solcher angesehen wurde, kommt nicht der reinen Verbindung, sondern mehr oder weniger N_2O_4, respektive Hydrat enthaltenden Mischkörpern zu. Den eingangs zitierten Literaturangaben über den Schmelzpunkt, sowie jenen über den Siedepunkt[2] (45 bis 50°) kann daher nur die Bedeutung von Zufallswerten beigemessen werden, bedingt durch die Zersetzungsverhältnisse bei den gegebenen Versuchsumständen.

Reines N_2O_5 existiert bei Atmosphärendruck in flüssiger Phase nicht; dafür spricht auch der Verlauf der Sublimationsdruckkurve,[3] deren Extrapolation für zirka 34° den Druck einer Atmosphäre ergibt.

Zusammenfassung.

1. Die Berthelot-Weber'sche Methode zur Darstellung von Stickstoffpentoxyd durch fraktionierte Destillation eines Gemenges von konzentrierter Salpetersäure und Phosphorpentoxyd und nachfolgende Kondensation des N_2O_5 wurde dahin

---

[1] Helbig, l. c.

[2] Vgl. z. B. Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch der anorgan. Chemie, I, 1, p. 288.

[3] Vgl. die nachfolgende Mitteilung.

ausgearbeitet, daß die Destillation im Ozonstrom über Phosphorpentoxyd durchgeführt wird. Durch das Ozon wird die Zersetzung des N_2O_5 in nitrose Gase aufgehoben, durch das gleichzeitige Überleiten über P_2O_5 eine vollkommene Dehydratisierung des mit dem Pentoxyd überdestillierenden Monohydrats erzielt. Es gelingt nach dieser Methode, reines Stickstoffpentoxyd in einer Operation zu gewinnen.

2. Das N_2O_5 läßt sich bei $-80°$ C. praktisch vollkommen kondensieren.

3. Der Sublimationsdruck des reinen N_2O_5 erreicht eine Atmosphäre, bevor Schmelzen eintritt.

4. Die Angaben über den Schmelzpunkt und den Siedepunkt des Stickstoffpentoxyds sind aus der Literatur zu streichen.

Über Diacetine und andere Glycerinabkömmlinge

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und **Franz Zmerzlikar.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1913.)

Bei den Untersuchungen über die Kinetik der Verseifung der Glycerinester sind gewöhnlich die Acetine benutzt worden.[1] Diese sind aber recht unvollständig bekannt. Es sind zwei Monoacetine und zwei Diacetine möglich. Aber es ist nur ein Monoacetin bekannt und die vorliegenden Angaben bieten keine Gewähr dafür, daß es rein war. Auch ist seine Konstitution nicht ermittelt worden, wenn man es auch vielleicht als wahrscheinlich ansehen darf, daß überwiegend das α-Monoacetin vorlag. Was die Diacetine betrifft, so sind allerdings zwei beschrieben, die vielleicht die möglichen Isomeren vorstellen. Aber jedenfalls ist das eine ganz ungenügend bekannt und die Konstitution beider unsicher. Dem einen Diacetin, welches öfter dargestellt wurde, gibt Seelig[2] die Formel eines

[1] S. die Literatur bei Wegscheider, Mon. f. Ch., *29*, 83 (1908). Ich benutze diese Gelegenheit, um nachzutragen, daß Stritar und Fanto (Mon. f. Ch., *28*, 396 [1907]) kurz vor mir auf die Notwendigkeit hingewiesen haben, bei der Untersuchung der Umesterung oder Verseifung der Glyceride das Auftreten von Isomeren und demgemäß die Möglichkeit von sieben Reaktionen zu berücksichtigen. Näher sind sie allerdings auf diese Frage nicht eingegangen.

Wegscheider.

[2] Ber. D. ch. G., *24*, 3471 (1891).

αβ-Diacetins, obwohl die Entstehung des unsymmetrischen Diacetins als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Essigsäure auf Glycerin wenig wahrscheinlich ist. Laufer[1] erhielt ein möglicherweise davon verschiedenes Diacetin aus Epichlorhydrin und Silberacetat, also bei einer Reaktion, die eigentlich gar nicht zu einem Diacetin führen sollte. Die Bildung des Diacetins wäre etwa in der Weise zu erklären, daß sich zunächst infolge von Nebenreaktionen Essigsäure oder ihr Anhydrid bildete, welche sich dann an das zuerst gebildete Epihydrinacetat anlagerte. Da bei der Anlagerung von Säuren an Epichlorhydrin der Säurerest in der Regel in die α-Stellung tritt, sollte das Produkt αγ-Diacetin sein.

Es wurden daher Versuche in Angriff genommen, welche den Zweck hatten, die isomeren Mono- und Diacetine darzustellen[2] und ihre Konstitution zu ermitteln. Die im folgenden mitgeteilten Versuche beziehen sich auf die Diacetine und sind in den Jahren 1908 bis 1909 ausgeführt worden. Sie haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

Isomere Diacetine. Das bei der Veresterung von Glycerin mit Eisessig als Hauptprodukt entstehende Diacetin ist entgegen der Annahme von Seelig das αγ-Diacetin. Es siedet bei 149° (12 *mm*), das αβ-Diacetin bei 140 bis 142° (12 *mm*). Die Natur des Laufer'schen Diacetins bleibt nach wie vor unaufgeklärt. Da es nach Laufer niedriger siedet als das gewöhnliche Diacetin, könnte es mit dem αβ-Diacetin identisch sein. Aber es ist schon früher bemerkt worden, daß bei der von

[1] Jb. f. Ch., 1876, 343.

[2] Bezüglich der Darstellung der Glyceride höherer Fettsäuren sind in den letzten Jahren (größtenteils nach Abschluß der hier zu beschreibenden Versuche) wesentliche Fortschritte gemacht worden. Es sei auf die Arbeiten von Grün und seinen Mitarbeitern (Ber. D. ch. G., *38*, 2284 (1905); *40*, 1792 (1907); *42*, 3750 (1909); *43*, 1288 (1910); *45*, 3420 (1912); Chem. Zentr. 1912, II, 69), Quensell (Ber. D. ch. G., *42*, 2440 (1909), van Eldik Thieme (J. pr. Ch. N. F., *85*. 284 [1912]) und Bellucci (Chem. Zentr. 1911, I, 1047, 1348) hingewiesen. Durch Will (Ber. D. ch. G., *41*, 1107 [1908]) sind die isomeren Glycerindinitrate dargestellt worden. Über Glyceride halogensubstituierter Essigsäuren s. Alpern und Weizmann, Chem. Zentr., 1911, I, 720.

Laufer durchgeführten Reaktion eher die Entstehung von αγ-Diacetin zu erwarten wäre.

Natur des käuflichen Diacetins. Das käufliche Diacetin besteht gewöhnlich überwiegend aus αγ-Diacetin, was ja zu erwarten ist. Eine nach Angabe der liefernden Fabrik in gleicher Weise dargestellte Probe enthielt aber αβ-Diacetin. Die Aufklärung dieser auffallenden Tatsache wird sich vielleicht aus Versuchen ergeben, die im hiesigen Laboratorium im Gang sind. Wahrscheinlich ist jedenfalls, daß in der Fabrik zufällig einmal gerade das αβ-Diacetin herausfraktioniert wurde. In das rohe Gemisch der Acetine kann das αβ-Diacetin auf verschiedenen Wegen gelangen. Erstens wird es wohl bei der Veresterung des Glycerins entstehen, wenn auch in geringerer Menge als das isomere. Zweitens ist zu erwarten, daß bei der Verseifung des Triacetins mehr αβ- als αγ-Diacetin entsteht.[1] In der Tat machen es noch nicht abgeschlossene Versuche, die Herr Josef Saski im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat, wahrscheinlich, daß bei der unvollständigen Verseifung des Triacetins mit Alkali oder alkoholischem Chlorwasserstoff beträchtliche Mengen von αβ-Diacetin entstehen. Es könnte also bei energischer Veresterung des Glyzerins in Gegenwart von Säuren Triacetin gebildet und dieses teilweise zu αβ-Diacetin verseift worden sein. Drittens haben Versuche, die Herr Dr. Karl Kleissl im hiesigen Laboratorium angestellt hat, zu der allerdings noch nicht sichergestellten Vermutung Anlaß gegeben, daß das gewöhnliche Monoacetin bei der Destillation in Glycerin und αβ-Diacetin zerfallen kann. Dann würde letzteres in das käufliche Präparat durch Zersetzung des vorhandenen Monoacetins hineinkommen. Endlich finden sich im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit Anhaltspunkte dafür, daß auch eine Umlagerung der Diacetine selbst denkbar ist.

Aus dem Vorstehenden und auch aus noch unveröffentlichten Beobachtungen von Dr. Kleissl über Monoacetin ergibt sich, daß die Messungen von J. Meyer über die Verseifung

[1] Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., *29*, 97 (1908) unter Berücksichtigung der Berichtigung S. 233.

von Mono- und Diacetin[1] mit schlecht definierten Stoffen ausgeführt wurden. An der Auffassung des allgemeinen Verlaufes der Verseifung der Glyceride werden Versuche mit reinen Präparaten nichts ändern.[2] Aber die Zahlenwerte der Konstanten können noch nicht als festgestellt gelten.

Konstitution der Diacetine und ihre Beziehungen zu acetylierten Halogenhydrinen. Behufs Ermittlung der Konstitution der Diacetine erschien es wünschenswert, zuerst die beiden Diazetochlorhydrine kennen zu lernen, die bisher nur ungenügend untersucht sind. Sie lassen sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Chlorhydrine bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure unschwer darstellen. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid allein wurde aus dem β-Chlorhydrin überwiegend das Monoacetat erhalten, welches sich durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure leicht vollständig acetylieren läßt. Auch das β-Aceto-αγ-dichlorhydrin wurde aus α-Dichlorhydrin in gleicher Weise hergestellt.

Nun wurden die Diacetine in die Diacetochlorhydrine übergeführt. Beim gewöhnlichen Diacetin vom Siedepunkt 149° wurden sowohl Phosphorpentachlorid als Schwefelchlorür mit Erfolg verwendet. In beiden Fällen wurde das Diacetat des β-Chlorhydrins erhalten, woraus die Konstitution des Diacetins als αγ-Diacetin hervorgeht. Als Nebenprodukte wurden das für die Konstitution ebenfalls beweisende β-Chlorhydrinmonoacetat, ferner α-Aceto-βγ-Dichlorhydrin erhalten. Die Produkte, die nur ein Chlor enthielten, hatten also das Chlor ausnahmslos in der β-Stellung. Das α-Chlorhydrindiacetat (Siedepunkt 116° bei 12 *mm*) konnte nicht in irgend erheblicher Menge da sein. Denn es hätte jedenfalls die Chlorhydrinmonoacetatfraktion 113° (die beim Versuch mit Phosphorpentachlorid überdies zwischen 113 und 115·5° aufgefangen wurde) verunreinigen und sich in den Analysenzahlen verraten müssen.

Die Konstitution des bei 141° siedenden Diacetins als αβ-Diacetin wurde ebenfalls durch die Einwirkung von

---

[1] Z. f. Elektroch., *13*, 487, (1907); Z. f. physik. Ch., *67*, 273 (1909).

[2] Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., *29*, 98 (1908).

Phosphorpentachlorid bewiesen, da hierbei β-Aceto-α-Chlorhydrin (welches in Diaceto-α-chlorhydrin übergeführt wurde) und auch direkt etwas Diaceto-α-Chlorhydrin (letzteres allerdings nicht in ganz reinem Zustand) erhalten wurden.

Bei diesen Versuchen wurden auch Beobachtungen gemacht, die auf eine gegenseitige Umlagerung der Diacetine hinweisen.

Ein zweiter Konstitutionsbeweis wurde durch die Darstellung der Diacetine aus Halogenhydrinen erbracht. Das *s*-Dichlorhydrin gab mit Natriumacetat in recht guter Ausbeute das bei 149° siedende Diacetin. Die analoge Darstellung des isomeren Diacetins aus αβ-Dibrom- oder -Dijodhydrin mit Natrium- oder Silberacetat führte zu keinem sicheren Ergebnis. Rein wurde dabei nur ein Jodhydrinmonoacetat (aus αβ-Dijodhydrin und Silberacetat) erhalten. Wohl aber gelang es, das bei 140 bis 142° siedende Diacetin aus α-Chlorhydrindiacetat durch Überführung in das Jodhydrindiacetat und Behandlung des letzteren mit Silberoxyd und Wasser zu erhalten Als Darstellungsmethode für größere Mengen von αβ-Diacetin kommt dieser Weg allerdings kaum in Betracht. Es werden daher die Versuche fortgesetzt, dieses Diacetin durch Verseifung von Triacetin zu erhalten und dann durch Verseifung daraus auch das zweite Monoacetin zu gewinnen. Die Darstellung des letzteren soll auch vom *s*-Dichlorhydrin und vom β-Monochlorhydrin aus versucht werden.

Siedepunktregelmäßigkeiten. Die in dieser Arbeit untersuchten Glycerinester mit zwei gleichen Gruppen folgen der Regel, daß die Annäherung der gleichen Gruppen den Siedepunkt bei 12 *mm* herabdrückt; daher haben die symmetrischen Verbindungen den höheren Siedepunkt:

	Diacetine	Diaceto-chlorhydrine	Aceto-dichlorhydrine
symmetrisch	149°	124°	86°
unsymmetrisch	140 bis 142°	116°	81 bis 83°

Die Dichlorhydrine selbst verhalten sich aber nach den Literaturangaben umgekehrt.

Versuche.[1]

I. Acetylierung des Glycerins.

Beim Erhitzen von Glycerin mit Eisessig entstehen vorwiegend Mono- und Diacetine,[2] aber auch Triacetin und Acetylabkömmlinge eines Glycerinanhydrids.[3]

Diacetin läßt sich sehr gut nach der Vorschrift von Seelig darstellen. Ich bin von ihr nur insoferne abgewichen, als ich nach dem ersten Abdestillieren des Eisessigs wieder 250 *g* Eisessig für 100 *g* angewandtes Glycerin (statt ungefähr 70 nach Seelig) zusetzte. Das Reaktionsprodukt wurde bei 12 *mm* Druck destilliert. Nachdem der Eisessig übergegangen war, begann erst von 125° an wieder etwas überzugehen. Doch stieg das Thermometer rasch bis zum Siedepunkt des Diacetins (149° bei 12 *mm*). Der zwischen 125 bis 149° siedende Anteil war sehr gering. Aus 100 *g* Glycerin wurden 150 *g* richtig siedendes, aber nach Geitel wahrscheinlich auch triacetinhaltiges Diacetin erhalten. Da das isomere Diacetin niedriger siedet, wie aus dem Folgenden hervorgeht, entsteht es beim Arbeiten nach Seelig höchstens in ganz geringer Menge.

Da die Darstellung nach Seelig langwierig ist (sie erfordert ein 25stündiges Erhitzen und dazwischen ein Abdestillieren des Eisessigs), wurde versucht, die Acetylierung durch Zugabe von Schwefelsäure zu beschleunigen. Der Erfolg der Vorversuche war jedoch ungünstig. Dies ist auffällig, da nach Grün[4] Diglyceride höherer Fettsäuren unter Anwendung von Schwefelsäure leicht dargestellt werden können.

Mit dem nach Seelig dargestellten Diacetin ist gewöhnlich der Hauptbestandteil des käuflichen Diacetins identisch. Solches wurde zu verschiedenen Zeiten von Schuchardt (Görlitz) bezogen. Gewöhnlich ging die Hauptmenge bei 149 bis 150° (12 *mm*) über. Die Analyse stimmte auf Diacetin.

---

[1] Von Franz Zmerzlikar.

[2] Berthelot; Hübner und Müller (Z. f. Ch., *13*, 344 (1870); Seelig, Ber., *24*, 3466 (1891).

[3] Geitel, J. pr. Ch. (2), *55*, 422 (1897); *57*, 116 (1898).

[4] B., *38*, 2284 (1905).

0·1840 *g* gaben 0·3206 *g* CO_2 und 0·1164 *g* H_2O.
Gef. C 47·51, H 7·08%; ber. f. $C_7H_{12}O_5$ C 47·71, H 6·87%.

Dieses Diacetin hat sich als $\alpha\gamma$-Diacetin erwiesen.

Eine andere Sendung ging jedoch in der Hauptsache bei 139 bis 142° (12 *mm*) über. Diese Fraktion erwies sich als das zweite Diacetin. Seine Entstehung ist nicht aufgeklärt; denn nach einer brieflichen Mitteilung der Firma Schuchardt waren beide Präparate in gleicher Weise dargestellt worden.

Im Anschluß daran wurde auch käufliches Monoacetin von Schuchardt untersucht. Eine Sendung von 100 *g* ergab bei 12 *mm* Druck außer einem kleinen Vorlauf folgende Fraktionen: 147 bis 150° (50 *g*), 150 bis 164° (30 *g*), 164 bis 166° (15 *g*).

Die Fraktion 147 bis 150° erwies sich als Monoacetin.

0·2278 *g* gaben 0·3771 *g* CO_2 und 0·1655 *g* H_2O.
Gef. C 45·14, H 8·13%; ber. f. $C_5H_{10}O_4$ C 44·75, H 7·52%.

Die Fraktion 164 bis 166° konnte nach ihrem Siedepunkt Glycerin sein[1] und erwies sich auch durch die Analyse als solches.

0·4802 *g* gaben 0·6819 *g* CO_2 und 0·3695 *g* H_2O.
Gef. C 38·73, H 8·61%; ber. f. $C_3H_8O_3$ C 39·10, H 8·75%.

Als dieselben Fraktionen nach einem Jahre nochmals fraktioniert wurden, war die Menge des Monoacetins etwas, die der Fraktionen 150 bis 164° stark zurückgegangen, dafür war die Glycerinmenge auf 50 *g* gestiegen. Es muß also aus der Luft angezogenes Wasser verseifend gewirkt haben.

II. Acetylierung der Monochlorhydrine.

Es war beabsichtigt, die Konstitutionsbestimmung der Diacetine durch Überführung in die entsprechenden Diacetate der Chlorpropandiole auszuführen. Diese Körper sind nicht mit Sicherheit in reinem Zustande bekannt.

[1] Vgl. Richardson, J. ch. soc., *49*, 764; Scheij, Rec. trav. chim., *18*, 181 (1899).

Berthelot und Luca[1] haben aus Glycerin mit Eisessig und Acetylchlorid ein Diacetochlorhydrin erhalten, dessen Siedepunkt bei etwa 245° lag.

Truchot[2] hat aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid ein Chlorhydrindiacetat vom Siedepunkt 245° (740 *mm*) und von der Dichte 1·243 bei 4° erhalten, welches aber nach Franchimont[3] ein Gemisch von Triacetin und Acetodichlorhydrin ist oder wenigstens bei der Destillation unter Atmosphärendruck in diese Körper zerfällt.

Seelig[4] hat ein zunächst recht unreines Diacetochlorhydrin (Siedepunkt 137 bis 144° bei 40 *mm*) aus dem gewöhnlichen Diacetin mit Chlorwasserstoff und Eisessig erhalten. Erst nach Behandlung mit Essigsäureanhydrid zeigte es ungefähr den richtigen Chlorgehalt und sott nunmehr unter 40 *mm* Druck bei 141 bis 148° (143°). Bei Ersatz des Eisessigs durch Essigsäureanhydrid oder beim Einleiten von HCl in Triacetin entstand ein reineres Produkt vom Siedepunkt 142 bis 149° (40 *mm*). Ein Produkt vom gleichen Siedepunkt erhielt er aus α-Chlorhydrin mit Essigsäureanhydrid.

Aus Triacetin und HCl hat auch de la Aceña[5] ein Diacetochlorhydrin vom Siedepunkt 145 bis 150° (40 *mm*) dargestellt; er betrachtet es als Diaceto-α-chlorhydrin, da das ähnlich dargestellte Diacetobromhydrin bei der Reduktion Propandiol-1, 2 gab. Es dürfte recht unrein gewesen sein, da er die Dichte 1·1307 bei 15° angibt.

Die Diacetochlorhydrine sind also nur ungenügend bekannt. Daher wurden sie von mir durch Acetylierung der Monochlorhydrine dargestellt.

1. Acetylierung des α-Monochlorhydrins.

Kochen mit Essigsäureanhydrid oder längeres Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Zinkchlorid gab keine glatte Acetylierung.[6] Dagegen gab das Franchimont'sche Acetylierungsverfahren[7] ein gutes Ergebnis.

20 *g* durch Fraktionieren im Vakuum gereinigtes α-Monochlorhydrin[8] wurde mit 40 *g* Essigsäureanhydrid versetzt und

---

[1] J. Ber., 1857, 478.

[2] Ann. Chem. Pharm., *138*, 299 (1866).

[3] Rec. trav. chim., *1*, 43 (1882).

[4] Ber., *24*, 3468 (1891).

[5] C. R., *139*, 868 (1904).

[6] Vgl. Bigot, Ann. chim. phys. (6), *22*, 492 (1891).

[7] Vgl. Skraup, Mon. f. Chem., *19*, 458 (1898).

[8] Den Siedepunkt habe ich zu 136° (20 *mm*) gefunden. Hanriot (Ann. chim. phys. [5], *17*, 73 [1879]) gibt 139° bei 18 *mm* an, Grün und v. Skopnik (Ber. D. ch. G., *42*, 3753 [1909]) 130 bis 131° bei 18 *mm*.

1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Es trat heftige Reaktion ein; aus diesem Grunde ist es nicht zweckmäßig, größere Portionen auf einmal zu verarbeiten.

Dann wurde über Nacht stehen gelassen und hierauf bei 12 *mm* Druck destilliert. So wurde eine fast theoretische Ausbeute an dem bei 116° (12 *mm*) siedenden α-Monochlorhydrindiacetat (Diaceto-α-Chlorhydrin) erzielt. Falls die Acetylierung nicht vollständig war, sind die Nebenfraktionen noch einmal zu acetylieren.

Bei dem ersten Versuch wurde käufliches, nicht weiter gereinigtes α-Monochlorhydrin verwendet und die Aufarbeitung in anderer Weise vorgenommen. Das Reaktionsprodukt aus 65 *g* rohem α-Monochlorhydrin wurde mit Wasser geschüttelt und die ölige Schicht nach dem Trocknen mit Chlorcalcium in ätherischer Lösung mehrmals bei 12 *mm* Druck fraktioniert. Die erhaltenen Fraktionen waren: unter 100° (13 *g*), 100 bis 116° (3·7 *g*), 116° (20 *g*), 116 bis 123° (5 *g*), 123 bis 125° (hauptsächlich 124°) (3·5 *g*), 125 bis 140° (11 *g*).

Die **Fraktion 116°** erwies sich als ein Chlorhydrindiacetat und ist als *α-Monochlorhydrindiacetat* anzusprechen, weil sie bei diesem Versuch das Hauptprodukt war, insbesondere aber, weil sie bei Verwendung von reinem α-Monochlorhydrin und erschöpfender Acetylierung in fast theoretischer Ausbeute entstand.

I. 0·2717 *g* gaben 0·4305 *g* CO_2 und 0·1415 *g* H_2O.

II. 0·3399 *g* gaben 0·2520 *g* AgCl.[1]

Gef. C 43·21, H 5·83, Cl 18·33%; ber. f. $C_7H_{11}O_4Cl$ C 43·18, H 5·70, Cl 18·23%.

Die Dichte ist $d\,\frac{15}{15} = 1·205$.

Mit dem α-Monochlorhydrindiacetat sollen nach ihren Bildungsweisen die Substanzen von Truchot (soferne sie nicht ein Gemenge ist) und Seelig (wenigstens die aus α-Chlorhydrin) identisch sein. Da die Substanz von Berthelot und Luca denselben Siedepunkt (245°) hatte wie die von Truchot, so kann sie ebenfalls α-Monochlorhydrindiacetat gewesen sein. Diese Annahme wird durch die im folgenden

[1] Alle Halogenbestimmungen wurden nach Carius ausgeführt.

mitgeteilten Beobachtungen gestützt, denen zufolge β-Monochlorhydrindiacetat bei 12 *mm* Druck um 8° höher siedet als α-Monochlorhydrindiacetat und ersteres bei Atmosphärendruck den Siedepunkt 250 bis 260° hat. Hiernach kann der Siedepunkt 245° bei Atmosphärendruck wohl nur dem α-Monochlorhydrindiacetat entsprechen.

Die **Fraktion 124°** erwies sich ebenfalls als ein Chlorhydrindiacetat. Da sie aus reinem α-Monochlorhydrin nicht entsteht, muß sie β-*Monochlorhydrindiacetat* sein und einer Verunreinigung des käuflichen α-Monochlorhydrins mit der β-Verbindung ihre Entstehung verdanken.

I. 0·3224 *g* gaben 0·5055 *g* CO_2 und 0·1626 *g* H_2O.
II. 0·3027 *g* gaben 0·2230 *g* AgCl.
Gef. C 42·76, H 5·64, Cl 18·22%; ber. f. $C_7H_{11}O_4Cl$ C 43·18, H 5·70, Cl 18·23%.

Die **wässerige Lösung** enthielt noch viel organische Substanz. Sie wurde daher ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Als dann der Äther vertrieben und der Rückstand behufs Fraktionierung bei 12 *mm* Druck erhitzt wurde, verwandelte sich das Öl bei 80° plötzlich in eine gelatinöse Masse, aus der unter 100° noch eine nicht unerhebliche Menge abdestillierte. Offenbar hatte sich eine Chlorcalciumverbindung gebildet.

Diese wurde mit Wasser versetzt, das sich ausscheidende Öl durch Ausäthern abgetrennt und bei 12 *mm* fraktioniert. Nach einem stark nach Essigsäure riechenden Vorlauf gingen zwischen 100 bis 130° 18 *g* über. Eine daraus abgeschiedene, bei 121 bis 123° siedende Fraktion wurde analysiert.

I. 0·3222 *g* gaben 0·4881 *g* CO_2 und 0·1407 *g* H_2O.
II. 0·2932 *g* gaben 0·4456 *g* CO_2 und 0·1414 *g* H_2O.
III. 0·3779 *g* gaben 0·2993 *g* AgCl.
IV. 0·3812 *g* gaben 0·3017 *g* AgCl.
Gef. C I 41·30, II 41·45; H I 4·89, II 5·40; Cl III 19·58, IV 19·57%, O aus I und III 34·22, aus II und IV 33·58%; ber. f. 3 $C_7H_{11}O_4Cl + C_5H_9O_3Cl$ C 41·86, H 5·79, Cl 19·95, O 32·40%.

Es lag also im wesentlichen ein Gemisch von Mono- und Diacetaten der Chlorpropandiole vor; vielleicht war auch

in geringem Maße Austausch von Chlor durch Hydroxyl eingetreten, da der Sauerstoffgehalt entschieden etwas zu hoch ausfiel. Daher wurden die bei 100 bis 130° siedenden Fraktionen mit sehr wenig Wasser geschüttelt und das in Wasser Lösliche ausgeäthert. Durch Destillation wurde dann aus dem wasserlöslichen Anteil eine Fraktion von Siedepunkt 113° (12 *mm*) erhalten, welche sich als ein *Monacetat eines Chlorpropandiols* erwies.

I. 0·4279 *g* gaben 0·6243 *g* CO_2 und 0·2322 *g* H_2O.

II. 0·2320 *g* gaben 0·2159 *g* AgCl.

Gef. C 39·79, H 6·07, Cl 23·01%; ber. f. $C_5H_9O_3Cl$ C 39·35, H 5·95, Cl 23·25%.

Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure gibt der Körper ein bei 124 bis 127° (15 *mm*) oder 122 bis 125° (12 *mm*) siedendes Produkt, welches nach dem Siedepunkt als β-Chlorhydrindiacetat anzusprechen ist. Der bei 113° siedende Körper ist demnach das schon von Henry[1] aus Allylacetat und unterchloriger Säure, sowie von Bigot[2] aus Glycid und Acetylchlorid dargestellte β-Chlorhydrinmonoacetat (α-Aceto-β-Chlorhydrin).

2. Acetylierung des β-Monochlorhydrins.

β-Monochlorhydrin wurde nach der Vorschrift von Hanriot[3] dargestellt. Die Ausbeute war nicht gut (14 *g* reines Produkt aus 60 *g* Allylalkohol). Sie wird etwas verbessert, wenn man das Quecksilber aus der Ätheralkohollösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Der Siedepunkt (145° bei 20 *mm* Druck) stimmte mit der Angabe von Hanriot (auf p. 77 145 bis 146° bei 20 *mm*, auf p. 73 146° bei 18 *mm*) ungefähr überein.

Das β-Monochlorhydrin reagiert (abweichend vom α-Chlorhydrin) mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid ohne Zusatz eines Kondensationsmittels unter Erwärmung. Bei der

[1] J. pr. Chem. (2), *10*, 187 (1874).

[2] Ann. chim. phys. (6), *22*, 489 (1891).

[3] Ann. chim. phys. (5), *17*, 76 (1879).

Fraktionierung unter 11 bis 12 *mm* Druck wurden aus 17 *g* β-Monochlorhydrin die Fraktionen: unter 113° (2 *g*), 113° (10 *g*), über 113° (6 *g*) erhalten. Die letztere enthielt noch unverändertes β-Monochlorhydrin und vielleicht auch sein Diacetat.

Die Hauptfraktion (113°) erwies sich bei verschiedenen Darstellungen als das schon erwähnte, aus unreinem α-Chlorhydrin erhaltene β-*Monochlorhydrinmonoacetat*. Es hat einen schwach ätherartigen Geruch.

I. 0·3120 *g* gaben 0·4581 *g* CO_2 und 0·1669 *g* H_2O.
II. 0·3312 *g* gaben 0·4809 *g* CO_2 und 0·1858 *g* H_2O.
III. 0·4182 *g* gaben 0·6141 *g* CO_2 und 0·2066 *g* H_2O.
IV. 0·2716 *g* gaben 0·2523 *g* AgCl.
Gef. I C 40·04, H 5·99%; II C 39·59, H 6·28%; III C 40·05, H 5·53%; IV Cl 22·97%; ber. f. $C_5H_9O_3Cl$ C 39·35, H 5·95, Cl 23·25%.

Der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck (750 *mm*) liegt bei 230 bis 234° (korr.), genügend übereinstimmend mit den Angaben von Henry (230°) und von Bigot (228 bis 231°). Die Dichte ist $d\,^{15}_{15} = 1{\cdot}235$.

Das so gewonnene β-Chlorhydrinmonoacetat läßt sich durch Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure leicht weiter acetylieren.

Das so erhaltene β-*Chlorhydrindiacetat* hat schwach ätherartigen Geruch und siedet bei 124° (12 *mm*). Hierdurch ist der Beweis geliefert, daß das aus rohem α-Monochlorhydrin erhaltene Diacetat von gleichem Siedepunkt in der Tat auf eine Beimengung von β-Chlorhydrin zurückzuführen ist.

0·3478 *g* gaben 0·5486 *g* CO_2 und 0·1858 *g* H_2O.
Gef. C 43·02 H 5·98%; ber. f. $C_7H_{11}O_4Cl$ C 43·18, H 5·70%.

Halogen- und Acetylbestimmungen an Präparaten anderer Darstellung finden sich im folgenden.

Die Dichte ist $d\,^{15}_{15} = 1{\cdot}211$. Bei Atmosphärendruck (755 *mm*) ist die Substanz nicht unzersetzt flüchtig. Es bilden sich zunächst dünnflüssige Tropfen von ausgesprochenem Essigsäuregeruch. Bei 250 bis 260° (korr.) geht die Hauptmenge als stark riechendes Öl über. Im Kolben bleibt eine dunkle Flüssigkeit von stechendem Geruch zurück.

III. Überführung des Diacetins 149° (12 *mm*) in Chlorhydrinabkömmlinge.

Daß Seelig die Umwandlung des Diacetins in Chlorhydrinabkömmlinge durch Chlorwasserstoff bewirkte und ein bei 142 bis 149° (40 *mm*) übergehendes Chlorhydrindiacetat erhalten hat, wurde bereits erwähnt. Er hielt diesen Körper für identisch mit dem aus α-Chlorhydrin und Essigsäureanhydrid entstehenden; doch waren mit Rücksicht auf den geringen Siedepunktsunterschied der Isomeren seine Präparate für eine Identifizierung wohl nicht rein genug. Infolgedessen wurden behufs Austausches der freien Hydroxylgruppe durch Chlor Phosphortri- und -pentachlorid, sowie Schwefelchlorür verwendet. Letzteres reagierte am glattesten. Die Versuche haben gezeigt, daß (abweichend von der Annahme Seelig's) das Diacetin vom Siedepunkt 149° (12 *mm*) symmetrisches oder αγ-Diacetin ist.

1. Einwirkung von Phosphortrichlorid.

Die Anwendung von Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Chlorzink für die Darstellung von Alkylchloriden ist von Dehn und Davis[1] empfohlen worden. Im vorliegenden Falle hat sie kein befriedigendes Ergebnis geliefert. Die Operation wurde unter Anwendung von 14 *g* Phosphortrichlorid für 30 *g* Diacetin im allgemeinen genau nach der Vorschrift ausgeführt. Nur wurde nach Beendigung der Reaktion nicht destilliert, sondern vorsichtig mit Wasser versetzt. Es bildeten sich drei Schichten, eine oberste wässerige und zwei ölige. Die mittlere (10 *g*) war in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol löslich, die unterste (18 *g*) in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich. Beide Öle destillierten zwischen 35 und ungefähr 127° (12 *mm*) über und hinterließen einen festen Rückstand (das unterste Öl in größerer Menge). Die wässerige Schicht verflüchtigte sich bis 70° (12 *mm*) unter Hinterlassung eines festen Rückstandes.

Die festen Rückstände gaben nach dem Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff neben geringen Mengen eines

[1] Chem. Zentr. 1907, II, 1777.

unter 70° (12 *mm*) destillierenden Öles einen zähen, wahrscheinlich phosphorhaltigen Rückstand (9 *g*).

Die destillierbaren Reaktionsprodukte gingen bei 12 *mm* überwiegend unter 100° über (10·9 *g*); nur 5·8 *g* gingen zwischen 100 und 128° über.

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

In fünf Partien zu je 12 *g* Diacetin (dargestellt nach Seelig) wurden je 15 *g* Phosphorpentachlorid so langsam eingetragen, daß die eintretende Erwärmung nicht erheblich über die Körpertemperatur hinausging; nötigenfalls wurde mit Eis gekühlt. Das Phosphorpentachlorid ging hierbei nicht vollständig in Lösung.

Dann wurde kurze Zeit auf das Wasserbad gestellt, bis eben wieder deutlich Reaktion eintrat, und dies so oft wiederholt, bis das Phosphorpentachlorid verschwunden war. Das Öl wurde hierauf behufs Befreiung von den Chloriden des Phosphors zweimal auf Eis getropft und umgeschüttelt.

(Ein vorausgegangener Versuch, bei dem ohne Erwärmung gearbeitet und vom unverbrauchten Phosphorpentachlorid abgegossen worden war, schlug fehl. Beim Schütteln des Öles mit Eis trat starke Erwärmung ein und das Öl ging fast vollständig in Lösung. Durch Ausäthern wurde eine Flüssigkeit gewonnen, die bei 12 *mm* größtenteils unter 100° destillierte. Nur etwa ein Viertel vom Gewicht des angewandten Diacetins ging bei 100 bis 127° über.)

Das vom Eiswasser getrennte und unter Anwendung von Äther gesammelte Öl gab bei 12 *mm* folgende Fraktionen: bis 81° (5 *g*), 81 bis 83° (7 *g*), 83 bis 113° (8 *g*), 113 bis 115·5° (21 *g*), 115·5 bis 124° (3 *g*), 124 bis 126° (5 *g*), 126 bis 139° (5 *g*), 139 bis 142° (3 *g*).

Die **Fraktion 81 bis 83°** erwies sich als ein Dichlorpropylacetat.

0·2679 *g* gaben 0·3458 *g* CO_2 und 0·1140 *g* H_2O.
Gef. C 35·21, H 4·76%; ber. f. $C_5H_8O_2Cl_2$ C 35·10, H 4·71%.

Die Substanz hat einen schwach ätherartigen Geruch und siedet unter 755 *mm* Druck bei 191 bis 192° (korr.).

Da sie niedriger siedet als das bei der Acetylierung des *s*-Dichlorhydrins entstehende Produkt (siehe das Folgende), so

ist sie als *α-Aceto-βγ-dichlorhydrin* (αβ-Dichlorhydrinacetat, Acetat des 2, 3-Chlorpropanol [1]) anzusprechen. Sie ist wahrscheinlich identisch mit dem von Franchimont[1] aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper (Siedepunkt 188 bis 190°) und vielleicht auch der Hauptbestandteil des von Henry[2] untersuchten Einwirkungsproduktes von Acetylchlorid auf *s*-Dichlorhydrin (Siedepunkt 194 bis 195°, $d^{8} = 1{\cdot}274$), da bei dieser Reaktion Umlagerung durch Zwischenvorgänge nicht ausgeschlossen ist. Denselben Stoff haben endlich auch Tornoe[3] aus α-Dichlorhydrin und de la Aceña[4] aus Allylalkohol dargestellt, aber wahrscheinlich nicht rein (Siedepunkt 115 bis 120° bei 40 *mm*, $d^{15} = 1{\cdot}1677$).

Zum Vergleich wurde auch *β-Aceto-αγ-dichlorhydrin* durch Acetylierung von *s*-Dichlorhydrin mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure dargestellt. Es siedet unter 12 *mm* bei 86° und hat die Dichte $d^{14{\cdot}5}_{15} = 1{\cdot}269$. Es wurde bereits auf anderen Wegen von Berthelot und Luca,[5] von Truchot,[6] dann von Bigot[7] (Siedepunkt 204°) aus symmetrischem Dichlorhydrin und Essigsäureanhydrid, aber ohne Schwefelsäurezusatz (im Einschmelzrohr oder unter Zusatz von Chlorzink) und von Tornoe aus *s*-Dichlorhydrin und Acetylchlorid dargestellt. In unreinem Zustand hat Seelig[8] diesen Körper aus *s*-Dichlorhydrin und Essigsäureanhydrid erhalten, ferner de la Aceña[4] aus Triacetin und HCl (Siedepunkt 115 bis 120° bei 40 *mm*, $d^{15} = 1{\cdot}1618$).

Bei längerem Stehen des α-Aceto-βγ-Dichlorhydrins tritt (wahrscheinlich unter Mitwirkung des Wasserdampfes der

[1] Rec., *1*, 43 (1882).

[2] Ber., *4*, 704 (1871).

[3] Ber. D. ch. G., *24*, 2677 (Siedepunkt 199 bis 202°). Den Siedepunkt des Isomeren aus α-Dichlorhydrin gibt er zu 196° an. Vielleicht sind die Siedepunkte verwechselt.

[4] C. R., *139*, 868 (1904).

[5] J. B. f. Ch., 1857, 478 (Siedepunkt 205°).

[6] Ann. Chem. Pharm., *138*, 297 (1866). Er gibt den Siedepunkt 202 bis 203° (740 *mm*) und $d^{11} = 1{\cdot}283$.

[7] Ann. chim. phys. (6), *22*, 492 (1891).

[8] Ber. *24*, 3470 (1891).

Luft) teilweise Zersetzung ein. Bei neuerlicher Fraktionierung bekam man einen ziemlich bedeutenden Vorlauf, der mit Wasser ein darin unlösliches Öl (Epichlorhydrin und Chlorallylacetat?) und eine Lösung gab, die Essigsäure (etwa 6% des Vorlaufes) und auch etwas Salzsäure enthielt.

Durch sechsstündiges Erhitzen von 8 *g* des α-Aceto-βγ-chlorhydrins mit 15·6 *g* Bleioxyd und 1·05 *g* Wasser im Einschmelzrohr auf 100° wurde nur ein Drittel des Chlors als Chlorblei herausgenommen. Der Versuch wurde vorerst nicht weiter verfolgt.

Die **Fraktion 113 bis 115·5°** ist das auch aus β-Chlorhydrin erhaltene β-*Chlorhydrinmonoacetat.*

I. 0·2882 *g* gaben 0·4171 *g* CO_2 und 0·1456 *g* H_2O.
II. 0·2568 *g* gaben 0·2404 *g* AgCl.

Gef. C 39·47, H 5·65, Cl 23·16%; ber. f. $C_5H_9O_3Cl$ C 39·34, H 5·95, Cl 23·25%.

Die **Fraktion 124 bis 126°** war β-*Chlorhydrindiacetat.*

0·2410 *g* gaben 0·3834 *g* CO_2 und 0·1324 *g* H_2O.

Gef. C 43·39, H 6·15%; ber. f. $C_7H_{11}O_4Cl$ C 43·18, H 5·70%.

Die **Fraktion 139 bis 142°** war unreines Diacetin.

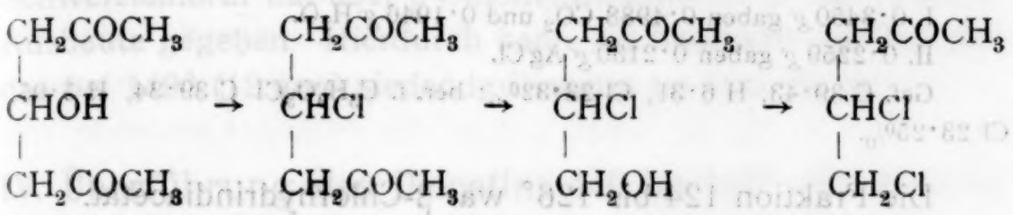
0·2207 *g* gaben 0·3789 *g* CO_2 und 0·1277 *g* H_2O.

Gef. C 46·81, H 6·48%; ber. f. $C_7H_{12}O_5$ C 47·71, H 6·87%.

Die mangelhafte Übereinstimmung deutet auf eine Verunreinigung mit chlorhaltigen Produkten hin. Jedenfalls ist es aber auffallend, daß die Fraktion gerade beim Siedepunkt des isomeren Diacetins überging. Es kann also nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, daß in geringem Maße Umlagerung des angewandten Diacetins in das isomere eintrat.

Der Umstand, daß nur das eine der beiden Chlorhydrindiacetate, und zwar das des β-Chlorhydrins isoliert werden konnte, und daß das Hauptprodukt der Reaktion (das Chlorhydrinmonoacetat) ebenfalls das Chlor in β-Stellung hat, machen es wahrscheinlich, daß das bei 149° (12 *mm*) siedende

Diacetin α γ-Diacetin ist. Die chlorhaltigen Reaktionsprodukte können dann nach folgender Reaktionsfolge entstanden sein:



3. Einwirkung von Schwefelchlorür.

135 *g* Diacetin wurden in drei gleiche Teile geteilt und mit zusammen 84 *g* Schwefelchlorür 40 Minuten unter Umschütteln am Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und vom ausgeschiedenen Schwefel so gut als möglich abfiltriert; doch ging immer etwas feinverteilter Schwefel durchs Filter. Beim nachfolgenden Destillieren ging der Schwefel mit über. Aus den niedriger siedenden Anteilen konnte er durch wiederholtes Destillieren entfernt werden. Die über 126° (12 *mm*) siedenden Fraktionen aber waren immer wieder von Schwefel getrübt und konnten nur durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff davon befreit werden. Bei den niedriger siedenden Fraktionen ist dies nicht möglich, da sie in Schwefelkohlenstoff zu leicht löslich sind.

Nach dreimaliger Fraktionierung bei 12 *mm* Druck waren folgende Fraktionen vorhanden: Vorlauf 6·2 *g*, 81 bis 82° (25 *g*), 82 bis 113° (6·9 *g*), 113° (13 *g*), 113 bis 124° (10 *g*), 124 bis 126° (22·5 *g*), 126 bis 138° (12·8 *g*), 139 bis 144° (20 *g*).

Die Fraktion 81 bis 82° war wieder das Acetat des α β-Dichlorhydrins.

I. 0·2372 *g* gaben 0·3068 *g* CO_2 und 0·1043 *g* H_2O.

II. 0·4760 *g* gaben 0·7945 *g* AgCl.

Gef. C 35·27, H 4·92, Cl 41·28%; ber. f. $C_5H_8Cl_2O_2$ C 35·10, H 4·71, Cl 41·47%.

Die Fraktion 113° zeigte bei Atmosphärendruck einen Siedepunkt von ungefähr 230° (unscharf) und gab bei der

Acetylierung ein Produkt vom Siedepunkt 124° (11 bis 12 *mm*). Sie war daher β Chlorhydrinmonoacetat.

I. 0·3450 *g* gaben 0·4988 CO_2 und 0·1946 *g* H_2O.
II. 0·2259 *g* gaben 0·2130 *g* AgCl.
Gef. C 39·43, H 6·31, Cl 23·32%: ber. f. $C_5H_9O_3Cl$ C 39·34, H 5·95, Cl 23·25%.

Die Fraktion 124 bis 126° war β-Chlorhydrindiacetat.

I. 0·2340 *g* gaben 0·3725 *g* CO_2 und 0·1178 *g* H_2O.
II. 0·1727 *g* gaben 0·1255 *g* AgCl.
III. 0·2066 *g* gaben 0·1522 *g* AgCl.
IV. 0·2564 *g* gaben bei der Acetylbestimmung nach Wenzel mit H_2SO_4 (1 : 3) ein Destillat, welches 29·58 cm^3 0·1028normale KOH verbrauchte. Dasselbe enthielt jedoch (trotz des Ag_2SO_4-Zusatzes bei der Verseifung) HCl (Verbrauch 0·8 cm^3 0·1025normale $AgNO_3$) und SO_2 (Verbrauch 24 cm^3 0·01014-normale Jodlösung).
Gef. C 43·41, H 5·64, Cl II 17·97, III 18·22, CH_3CO 45·56%; ber. f. $C_7H_{11}O_4Cl = C_3H_5O_2Cl\ (COCH_3)_2$ C 43·18, H 5·70, Cl 18·23, CH_3CO 44·23%.

Die Fraktion 139 bis 144° (20 *g*) wurde nochmals fraktioniert und gab dann 15 *g* eines bei 140 bis 142° (12 *mm*) siedenden Diacetins.

0·1932 *g* gaben 0·3371 *g* CO_2 und 0·1281 *g* H_2O.
Gef. C 47·57, H 7·42%; ber. f. $C_7H_{12}O_5$ C 47·71, H 6·87%.

Die Substanz war nach der Analyse ziemlich rein. Es ist daher unwahrscheinlich, daß sie unverändertes Ausgangsprodukt war, dessen Siedepunkt durch Verunreinigungen um 8° erniedrigt wurde. Somit muß die schon durch den Versuch mit Phosphorpentachlorid nahegelegte Annahme gemacht werden, daß Phosphorpentachlorid und Schwefelchlorür Umlagerung bewirken. Mit Rücksicht darauf, daß immer erhebliche Acetylabspaltung beobachtet wurde, könnte die Umlagerung in folgender Weise vor sich gehen:

$$\begin{array}{lcl} CH_2OCOCH_3 & & CH_2OCOCH_3 \\ | & & | \\ CH-OH & + CH_3COCl \rightarrow & CHOCOCH_3 \\ | & & | \\ CH_2OCOCH_3 & & CH_2OCOCH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOCOCH_3 \\ | \\ CH_2OCOCH_3 \end{array}$$

Phosphorpentachlorid und Schwefelchlorür haben also im wesentlichen die gleichen Produkte geliefert. Der Versuch mit Schwefelchlorür hat aber β-Chlorhydrindiacetat in viel besserer Ausbeute gegeben. Hierdurch kann als bewiesen gelten, daß das bei 149° (12 *mm*) siedende Diacetin αγ-Diacetin ist.

IV. Überführung des Diacetins 140 bis 142° (12 *mm*) in Chlorhydrinabkömmlinge.

80 *g* Diacetin vom Siedepunkt 140 bis 142° (aus käuflichem Diacetin) wurden in Portionen zu 10 *g* langsam mit 112 *g* Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung versetzt. (Bei Zimmertemperatur verlief die Reaktion sehr heftig.) Das Reaktionsprodukt wurde in einen mit Eis beschickten Scheidetrichter gegossen; unter der wässerigen Schicht setzte sich ein Öl ab. Als nun umgeschüttelt wurde, nahm die Menge des Öles ab und das Eis schmolz vollständig. Das übrig gebliebene, unter Anwendung von Äther gesammelte Öl (50 *g*) gab bei 12 bis 14 *mm* Druck folgende Fraktionen: Vorlauf (enthielt u. a. Essigsäure und etwas Salzsäure, 10·1 *g*), 108° (10 *g*), 110 bis 113° (3 *g*), 113 bis 116° (4 *g*), 116 bis 126° (1·8 *g*), 126 bis 136° (3 *g*), 136 bis 146° (überwiegend bei 139°, 6 *g*), 146 bis 150° (1·5 *g*).

Die **Fraktion 108°** (12 *mm*) war ein nicht ganz reines Chlorhydrinmonoacetat.

I. 0·3948 *g* gaben 0·5792 *g* CO_2 und 0·2162 *g* H_2O.
II. 0·3361 *g* gaben 0·3020 *g* AgCl.
III. 0·3984 *g* gaben 0·3593 *g* AgCl.
Gef. C 40·01, H 6·13, Cl II 22·22, III 22·30%; ber. f. $C_5H_9O_3Cl$ C 39·34, H 5·95, Cl 23·25%.

Bei der Acetylierung gab es ein bei 116° (12 *mm*) siedendes Produkt, also α-Chlorhydrindiacetat. Daher ist der bei 108° siedende Körper als ein α-Chlorhydrinmonoacetat anzusprechen, und zwar als das von Bigot[1] aus Glycid und Acetylchlorid, sowie aus Epichlorhydrin und Essigsäure dargestellte *β-Aceto-α-chlorhydrin*. Die drei Isomeren haben nach Bigot folgende

[1] Ann. chim. phys. (6), *22*, 489 (1891).

Siedepunkte bei Atmosphärendruck: β-Aceto-α-chlorhydrin 218 bis 220°, Aceto-β-chlorhydrin 228 bis 231°, γ-Aceto-α-chlorhydrin 240°.[1] Nun siedet der hier erhaltene Körper bei 12 *mm* um 5° tiefer als das Aceto-β-chlorhydrin. Da ein Schneiden der Dampfdruckkurven bei diesen Stellungsisomeren unwahrscheinlich ist, folgt, daß es das niedriger siedende von den beiden Aceto-α-chlorhydrinen sein muß.

Die **zwischen 110 bis 116° liegenden Fraktionen** enthalten wahrscheinlich neben β-Aceto-α-chlorhydrin α-Chlorhydrindiacetat (Siedepunkt 116° bei 12 *mm*); doch konnte es nicht ganz rein gewonnen werden.

Eine bei 111° siedende Fraktion gab 20·94, die bei 113 bis 116° siedende 18·87% Cl; ber. f. $C_7H_{11}O_4Cl$ Cl 18·23%.

β-Chlorhydrindiacetat (Siedepunkt 124°, 12 *mm*) kann nicht in erheblicher Menge dagewesen sein, wie aus dem Ergebnis der Fraktionierung hervorgeht.

Der bei 139° siedende Anteil war unverändertes Diacetin.

0·2692 *g* gaben 0·4730 *g* CO_2 und 0·1640 *g* H_2O.
Gef. C 47·92, H 6·82%; ber. f. $C_7H_{12}O_5$ C 47·71, H 6·87%.

Über die Natur der **um 150° übergehenden Anteile** kann infolge eines unglücklichen Zufalles nichts gesagt werden. Der Siedepunkt würde darauf hindeuten, daß die Umlagerung der Diacetine mit Phosphorpentachlorid nach beiden Richtungen erfolgt.

Der Versuch bietet eine sehr erwünschte Bestätigung des aus dem Versuch mit dem Diacetin (Siedepunkt 149°) gezogenen Schlusses. Die beiden Diacetine liefern mit Phosphorpentachlorid isomere Acetochlorhydrine, die sich durch die Stellung des Chlors unterscheiden. Da das Diacetin vom Siedepunkt 140 bis 142° hierbei einen Abkömmling des α-Chlorhydrins liefert, ist es als α β-Diacetin anzusprechen.

Zu erwähnen ist noch, daß ein auffälliger Unterschied der beiden Diacetine bezüglich der Leichtigkeit der Reaktion mit

[1] Berthelot und Luca, J. B. 1857, 478 (?); Reboul, J. B. 1860, 462; Bigot a. a. o. p. 491.

Phosphorpentachlorid nicht zutage trat. Dagegen haben Grün und Corelli[1] beobachtet, daß unsymmetrische Diglyceride höherer Fettsäuren mit Thionylchlorid viel leichter reagieren als symmetrische.

V. Diacetin aus *s*-Dichlorhydrin.

Es schien wünschenswert, die Konstitution der Diacetine auch noch durch synthetische Versuche zu prüfen. Als Ausgangsmaterial schienen die Chlorhydrine geeignet, da sie schon wiederholt mit Erfolg zur Darstellung von Glycerinestern benutzt worden sind.[2] In der Tat zeigte sich der Erwartung gemäß, daß der als $\alpha\gamma$-Diacetin angesprochene Körper ohne Schwierigkeit aus symmetrischem Dichlorhydrin entsteht.

20 *g* Dichlorhydrin wurden mit 25·5 *g* entwässerten und gut gepulverten Natriumacetats innig gemischt und 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Die Luft im Rohr war durch Kohlendioxyd verdrängt worden. Der Röhreninhalt wurde mit Äther aufgenommen, filtriert und der Ätherrückstand im Vacuum destilliert. Es wurden zunächst 4 *g* erhalten, die unter 18 *mm* Druck bei 86° übergingen (wahrscheinlich unverändertes Dichlorhydrin, wenn auch der Siedepunkt etwas zu hoch gefunden wurde). Dann folgten weitere 4 *g* bei gleichmäßigem Thermometeranstieg, dann wieder eine ziemlich einheitlich übergehende Substanz, die nach mehrmaligem Fraktionieren 15 *g* betrug und sich durch den Siedepunkt 149 bis 152° (12 *mm*) und die Analyse als identisch mit der als $\alpha\gamma$-Diacetin angesprochenen Substanz erwies.

0·2602 *g* gaben 0·4534 *g* CO_2 und 0·1638 *g* H_2O.
Gef. C 47·52, H 7·05%; ber. f. $C_7H_{12}O_5$ C 47·71, H 6·87%.

Mit Silberacetat reagiert das *s*-Dichlorhydrin am Wasserbade nur sehr träge.[3] Nach fünfstündigem Erhitzen wurden 80% des Dichlorhydrins unverändert zurückgewonnen (Siedepunkt 76 bis 80° bei 11 *mm*; am reinen Dichlorhydrin habe ich bei 11 *mm* den Siedepunkt 76° beobachtet). Die Menge des gebildeten Chlorsilbers betrug nur 5% der theoretischen.

[1] Chem. Zentr. 1912, II, 69.
[2] Krafft, Ber., *36*, 4341 (1903); Guth, Chem. Zentr. 1903, I, 133.
[3] Vgl. Wurtz, Ann. Chem. Pharm., *102*, 339 (1857).

VI. Einwirkung von Acetaten auf α-β-Dihalogenhydrine.

Diese Reaktion sollte zur Bildung von αβ-Diacetin führen. Sie verläuft aber im Gegensatz zur Einwirkung von Natriumacetat auf *s*-Dichlorhydrin sehr unglatt.

1. β-Dibromhydrin und Natriumacetat.

Es wurde käufliches β-Dibromhydrin bei 11 *mm* Druck fraktioniert und das innerhalb eines Grades übergehende verwendet.

20 *g* β-Dibromhydrin wurden mit 15 *g* wasserfreien Natriumacetats im Einschmelzrohr 8 Stunden auf 150° erhitzt. Einmal stieg die Temperatur vorübergehend auf 200°. Im unteren Teil der Röhre bemerkte man eine kohlige Masse. Die Fraktionierung des Ätherlöslichen im Vakuum gab die Fraktionen 20 bis 40° (7 *g*), 40 bis 100° (5 *g*), 100 bis 166° (5 *g*). Vielleicht hat das Natriumacetat als Alkali gewirkt und Epibromhydrin erzeugt. Der Versuch wurde nicht weiter verfolgt, da eine leidliche Ausbeute an Diacetin nicht zu erwarten war.

2. β-Dibromhydrin und Silberacetat.

30 *g* β-Dibromhydrin und 50 *g* Silberacetat wurden gut gemischt, dann 8 Stunden am Wasserbad (wobei Dunkelgraufärbung eintrat), schließlich $^3/_4$ Stunden am Ölbad auf 200° erhitzt (dabei bemerkte man stechend riechende Dämpfe).

Nach dem Aufnehmen mit Äther erhielt man bei 14 *mm* folgende Fraktionen: 30 bis 45° (12 *g*), 45 bis 100° (0·5 *g*), 100 bis 110° (10 *g*, wohl unverändertes Dibromhydrin), 110 bis 135° (4 *g*), 135 bis 145° (5 *g*, vielleicht Diacetin), 145 bis 165° (6 *g*). Die Reaktion verläuft also sehr unglatt.

3. β-Dijodhydrin und Silberacetat.

Es wurde erwartet, daß das Dijodhydrin mit Silberacetat glatter reagieren würde. Das β-Dijodhydrin wurde nach Hübner und Lellmann[1] dargestellt.

---

[1] Ber., *14*, 207 (1881).

40 *g* im Vakuum getrocknetes Dijodhydrin wurde allmählich zu 50 *g* Silberacetat gegeben. Da unter beträchtlicher Erwärmung und Verflüssigung Reaktion eintritt, wurde die Operation in drei Partien vorgenommen. Dabei trat ein stechender Geruch (Essigsäure) auf. Es wurde unter öfterem Verreiben einige Stunden stehen gelassen, dann mit Äther aufgenommen. Das Ungelöste enthielt fast 90% des Jodgehaltes des Dijodhydrins als Jodsilber. Das in Äther Lösliche wurde im Vakuum fraktioniert. Man erhielt hierbei folgende Fraktionen: bis 100° (10 *g*, enthält u. a. nach der Titration soviel Essigsäure, als einem Viertel des angewendeten Silberacetats entspricht), 100 bis 139° (1·5 *g*), 139 bis 142° (4·5 *g*), 142 bis 145° (4 *g*), 145 bis 150° (4·5 *g*), 150 bis 155° (2 *g*). Im Kolben blieb ein brauner Rückstand. In den bei 139 bis 150° siedenden Fraktionen schwammen weiße Nadeln, die abfiltriert wurden.

Ein zweiter Versuch mit 66 *g* Dijodhydrin, bei dem die Erwärmung durch Wasserkühlung und Anwendung kleiner Portionen möglichst vermieden wurde, gab sehr schlechte Ergebnisse. Das Jod wurde ebenfalls größtenteils in Jodsilber übergeführt (angewandt 0·211 Mole Dijodhydrin, erhalten 0·381 Mole AgJ), freie Essigsäure entstand noch reichlicher (angewandt 0·467 Mole Silberacetat, erhalten 0·158 Mole Essigsäure). Die Ausbeute an Fraktionen 139 bis 150° war klein, dafür wurde eine beträchtliche Menge höher siedender Substanz erhalten (139 bis 144° 9 *g*, 144 bis 150° 5 *g*, 150 bis 160° 6 *g*, 160 bis 164° 4 *g*).

Die **weißen Nadeln**, welche sich in dem Öl abgeschieden hatten, wurden durch Abpressen auf Tonplatten, dann durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Sie schmelzen unscharf bei 150°, sind löslich in Benzol, schwerer in Äther und Alkohol und sind nach dem Jodgehalt wahrscheinlich ein *Jodhydrinmonoacetat* (Monoacetat des β-Jodhydrins oder β-Acetat des α-Jodhydrins).

0·1543 *g* gaben 0·1468 *g* AgJ.

Gef. J 51·44%; ber. f. $C_5H_9O_3J$ 52·01%.

Die **zwischen 139 und 150° übergehenden Fraktionen** nähern sich in ihrer Zusammensetzung einigermaßen einem Diacetin, sind aber stark jodhältig. Beispielsweise gab die

Fraktion 139 bis 142° des zuerst erwähnten Versuches folgende Werte:

I. 0·1585 *g* gaben 0·2664 *g* CO_2 und 0·1093 *g* H_2O.

II. 0·3947 *g* gaben 0·0697 *g* AgJ.

III. 0·1975 *g* gaben 0·0339 *g* AgJ.

IV. 0·2150 *g* verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 24·7 cm^3 0·09258 normale KOH.

Gef. C 45·82, H 7·72, CH_3CO 45·76, J II 9·54, III 9·28%; ber. f. $C_7H_{12}O_5$ C 47·71, H 6·87, CH_3CO 48·87, J 0%.

Die Zahlen lassen sich nicht durch ein Gemisch von Diacetin und Acetojodhydrin erklären; ein solches Gemisch müßte ärmer an C und H sein.

Die Fraktion 145 bis 150° desselben Versuches ergab C 45·88, H 7·87, J 10·47%, die Fraktion 139 bis 144° des zweiterwähnten Versuches J 12·4%.

Es gelang in keiner Weise, diese Fraktionen von Jod zu befreien. Destillation bewirkte keine Abnahme; beim Abkühlen in einer Kältemischung krystallisierte aus dem Öl nichts aus. Nach achtmaligem Ausschütteln mit einem Gemisch von Toluol und Ligroin, in dem das Öl wenig löslich ist, war die Stärke der qualitativen Halogenreaktion nur wenig, die Ölmenge aber beträchtlich vermindert.

Eine Fraktion von unbekanntem Jodgehalt wurde neuerdings mit Silberacetat behandelt. Es trat Erwärmung ein, aber das Produkt enthielt trotzdem noch 8·8% Jod.

Ebensowenig führten Reduktionsmittel zum Ziel. Die Fraktion mit 12·4% Jod zeigte, nachdem sie in alkoholischer Lösung fünfmal mit Zinkstaub bei Zimmertemperatur behandelt worden war, und nach darauffolgendem dreistündigen Erwärmen am Wasserbad mit frischem Zinkstaub noch immer 5·1% Jod. Wurde noch Eisessig hinzugefügt, so gab der feste Abdampfrückstand bei 140 bis 150° kein Destillat. Auch Aluminiumamalgam in Alkohol entfernte das Jod nicht.

Somit mußte auf die Isolierung des Diacetins auf diesem Wege verzichtet werden.

VII. Darstellung des α β-Diacetins.

Nachdem es nicht gelungen war, aus den β-Dihalogenhydrinen ein reines Diacetin zu gewinnen, wurden als Ausgangsmaterial die Diacetyl-α-halogenhydrine gewählt.

1. α-Chlorhydrindiacetat und Silberoxyd.

18 *g* aus α-Monochlorhydrin bereitetes Diacetat (Siedepunkt 116° bei 12 *mm*) wurde mit 10 *g* feuchten Silberoxyds (enthaltend 8·9 *g* Ag_2O, aus Versehen etwas weniger als die theoretische Menge) 8 Stunden am Wasserbad erwärmt, mit Äther aufgenommen und filtriert. Das Filtrat bildete zwei Schichten. Das in Äther unlösliche Öl (4 *g*) war unreines Glycerin. Es ging in der Hauptsache bei 160 bis 165° (12 *mm*) über.

0·2349 *g* (Siedepunkt 160 bis 165°) gaben 0·3249 *g* CO_2 und 0·1862 *g* H_2O.

Gef. C 37·72, H 8·87%; ber. f. $C_3H_8O_3$ C 39·10, H 8·75%.

Die ätherische Lösung gab bei 12 *mm* nach einem Vorlauf folgende Fraktionen: 107 bis 113° (2·5 *g*), 113 bis 119° (6 *g* unverändertes Chlorhydrindiacetat), 119 bis 127° (2 *g*), 127 bis 142° (2 *g*).

Der Umsatz war also sehr unvollständig und war zum Teil unter Abspaltung des Acetyls eingetreten. Ob ein Ersatz des Silberoxyds durch Silbernitrit ein besseres Ergebnis liefern würde, ist zweifelhaft. Wenigstens hat Grün[1] in einer nach Abschluß dieser Versuche erschienenen Arbeit mit der Einwirkung von Silbernitrit auf β-Acetodichlorhydrin kein günstiges Ergebnis erzielt.

2. α-Jodhydrindiacetat und Silberoxyd.

α-Chlorhydrindiacetat wurde in Portionen zu 10 *g* mit Jodkalium 13 Stunden auf 150° erhitzt. Zuerst wurden je 8·5 *g* Jodkalium zugesetzt und dann nach je einer Stunde je 1 *g*, so daß im ganzen ungefähr 20 *g* zugesetzt wurden. Dann wurde filtriert, mit Äther nachgewaschen und destilliert. Die Hauptmenge ging bei 12 *mm* bei 110 bis 130° (in der Hauptsache von 120° an) als dunkelgefärbte Flüssigkeit über. Diese ist weit entfernt, reines Jodhydrindiacetat zu sein; wohl aber ist das Chlor größtenteils durch Jod ersetzt.

[1] Ber. D. ch. G., *43*, 1289 (1910).

Bei einem Vorversuch wurde eine durch 19stündiges Erhitzen mit Jodkalium auf 150° gewonnene Probe vom Siedepunkt 130 bis 135° (12 *mm*) analysiert.

0·4178 *g* gaben 0·2166 *g* AgCl + AgJ und daraus durch Behandeln im Chlorstrom 0·1360 AgCl.

Gef. J 26·77, Cl 0·56%; ber. f. $C_7H_{11}O_4J$ J 44·37%.

Das beigemengte jodfreie Produkt kann vielleicht Acetate des Propylenglykols enthalten.

Das rohe, bei 110 bis 130° siedende Jodhydrindiacetat wurde mit einem starken Überschuß (2/3 seines Gewichtes) Silberoxyd und etwas Wasser vermischt, wobei eine ziemliche Erwärmung und ein ätherartiger Geruch auftrat, dann 3 Stunden am Wasserbad erhitzt. Hernach wurde mit Äther aufgenommen, filtriert, mit Chlorcalcium getrocknet und mehrmals bei 12 *mm* destilliert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten: 116 bis 130° (25 *g*), 130 bis 140° (8 *g*), 140 bis 142° (19 *g*), 142 bis 150° (5 *g*).

Die Fraktion 116 bis 130° scheint bei neuerlicher Behandlung mit Silberoxyd keine erheblichen Mengen der bei 140 bis 142° siedenden Substanz mehr zu geben.

Die Fraktion 140 bis 142° war ein noch schwach halogenhaltiges Diacetin. Das daraus erhaltene Halogensilber war fast weiß und bestand sehr wahrscheinlich überwiegend aus Chlorsilber infolge eines kleinen Chlorgehaltes des Jodhydrindiacetates, der schwerer reagierte.

I. 0·2785 *g* gaben 0·4846 *g* CO_2 und 0·1656 *g* H_2O.

II. 0·2969 *g* gaben 0·0052 *g* Halogensilber.

Eine unter Beimischung unreiner Fraktionen neuerdings mit Silberoxyd behandelte Probe gab folgende Zahlen:

III. 0·3438 *g* gaben 0·6030 *g* CO_2 und 0·2031 *g* H_2O.

IV. 0·3390 *g* gaben 0·0047 *g* Halogensilber.

Gef. C I 47·44, H I 6·66, Cl II 0·43 oder J II 0·95, C III 47·83, H III 6·61, Cl IV 0·34, J IV 0·75, im Mittel C 47·63, H 6·63, Cl 0·39 (oder J 0·85%); ber. f. $C_7H_{12}O_5$ C 47·71, H 6·87, Halogen 0%; für ein Gemisch von 97·86% $C_7H_{12}O_5$ und 2·14% $C_7H_{11}O_4Cl$ C 47·61, H 6·84, Cl 0·39%; für ein Gemisch von 98·09 $C_7H_{12}O_5$ und 1·91% $C_7H_{11}O_4J$ C 47·35, H 6·81, J 0·85%.

Durch neuerliches zwölfstündiges Behandeln der Fraktion 140 bis 142° mit feuchtem Silberoxyd am Wasserbad konnte sie annähernd halogenfrei erhalten werden, allerdings mit

großem Verlust an Substanz. Es wurden nur 10% mit dem Siedepunkt 140 bis 142° (12 *mm*) wiedergewonnen, die mit Kupferoxyd in der Flamme noch immer eine schwache Grünfärbung zeigten.

I. 0·3126 *g* gaben eine unwägbare Trübung von Halogensilber.
II. 0·3210 *g* gaben 0·5617 *g* CO_2 und 0·1984 *g* H_2O.
Gef. C 47·72, H 6·92%; ber. f. $C_7H_{12}O_5$ C 47·71, H 6·87%.

Diese Bildungsweise des bei 140 bis 142° siedenden Diacetins ist ein weiterer Beweis dafür, daß es das unsymmetrische $\alpha\beta$-Diacetin ist.

Über die Löslichkeit von Acetylen in Aceton und Aceton-Wassergemischen

von

R. Kremann und **H. Hönel.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1913.)

Für bestimmte, später mitzuteilende Versuche war es für uns von Interesse, die Löslichkeit von Acetylen bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck in Aceton und vor allem in Aceton-Wassergemischen kennen zu lernen. Da in der Literatur keine diesbezüglichen Angaben vorliegen, haben wir einschlägige Versuche angestellt, über die im vorliegenden berichtet werden soll.

Es wurde zunächst Aceton durch Durchleiten von Acetylen[1] mit diesem Gase gesättigt und dann bestimmte Mengen des Acetons zur titrimetrischen Bestimmung (siehe weiter unten) entnommen; weiter wurden bestimmte Mengen des mit C_2H_2 gesättigten Acetons mit entsprechenden Mengen Wassers gemischt und dann ebenso durch diese Mischung Acetylen durchgeleitet, um dann die titrimetrischen Bestimmungen durchzuführen. Man kommt auf diesem Wege rascher zum Ziele, da reines, wasserfreies Aceton am meisten Acetylen löst und bei Zugabe von Wasser praktisch schon gesättigte Lösungen entstehen; das nachherige Durchleiten von C_2H_2 hatte nur den Zweck, allfällige Verluste wieder auszugleichen.

---

[1] Das Acetylen war auf folgende Weise gereinigt worden: Das aus Carbid erhaltene Gas wurde durch Lauge, $HgCl_2$-Lösung, Säure, Wasser und einen Chlorcalciumturm geleitet.

Es handelte sich nun also darum, die Bestimmung des C_2H_2 in einem bestimmten Volumen des Lösungsmittels durchzuführen.

Das bequemste Verfahren zur quantitativen Bestimmung des C_2H_2 in wässerigen Lösungen hat Chavastelon (Cr., *125*, 245) ausgearbeitet. Man schüttelt die Lösung mit überschüssigem $AgNO_3$ in wässeriger Lösung, wobei Acetylensilber ausfällt. Nach der Formel:

$$C_2H_2 + 3\,AgNO_3 = C_2Ag_2 . AgNO_3 + 2\,HNO_3$$

entsprechen einem Molekül C_2H_2, zwei Moleküle HNO_3.

Man kann nun auf diesem Wege C_2H_2 titrimetrisch mit Lauge bestimmen.

Bei Anwendung dieser Methode für die Bestimmung des Acetylens — wenn es sich in Acetonlösung befindet — ergaben sich jedoch Schwierigkeiten, da sich niemals ein schöner Niederschlag von Acetylensilber erzielen ließ; die Mengen der freiwerdenden HNO_3 waren auch ganz unregelmäßig groß.

Nach längerem Versuchen ergab folgende Methode brauchbare Resultate: Man läßt in das zur Analyse bestimmte Volumen der Acetylenlösung in eine fünfprozentige alkoholische Lösung von $AgNO_3$ tropfenweise einfließen. Dabei setzt sich das Acetylensilber als dichter Niederschlag in schönen Flocken, ähnlich wie Chlorsilber, ab. Wenn man nun die Flüssigkeit in einem Kölbchen gut verschlossen stehen läßt und wiederholt umschüttelt, kann das gesamte Acetylen als Acetylensilber ausgefällt werden, was durch eine Reihe übereinstimmender Versuchsergebnisse wahrscheinlich gemacht wird. Die gebildete HNO_3 kann nun titriert werden, indem man entweder das überschüssige $AgNO_3$ mit NaCl ausfällt und mit Phenolphtalein als Indikator titriert, oder das überschüssige $AgNO_3$ als Fällungsindikator verwendet; der erste überschüssige Tropfen der Lauge läßt sich an einer schwachen Braunfärbung der Flüssigkeit scharf erkennen.

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsresultate bei 25° und bei 0° wieder. Die zur Titration verwendete Lauge hatte in bezug auf $^1/_{10}$ normale Lauge den Faktor 0·9685.

Tabelle I.

Löslichkeit des Acetylens in Aceton, Aceton-Wassermischungen und reinem Wasser bei 25° C.

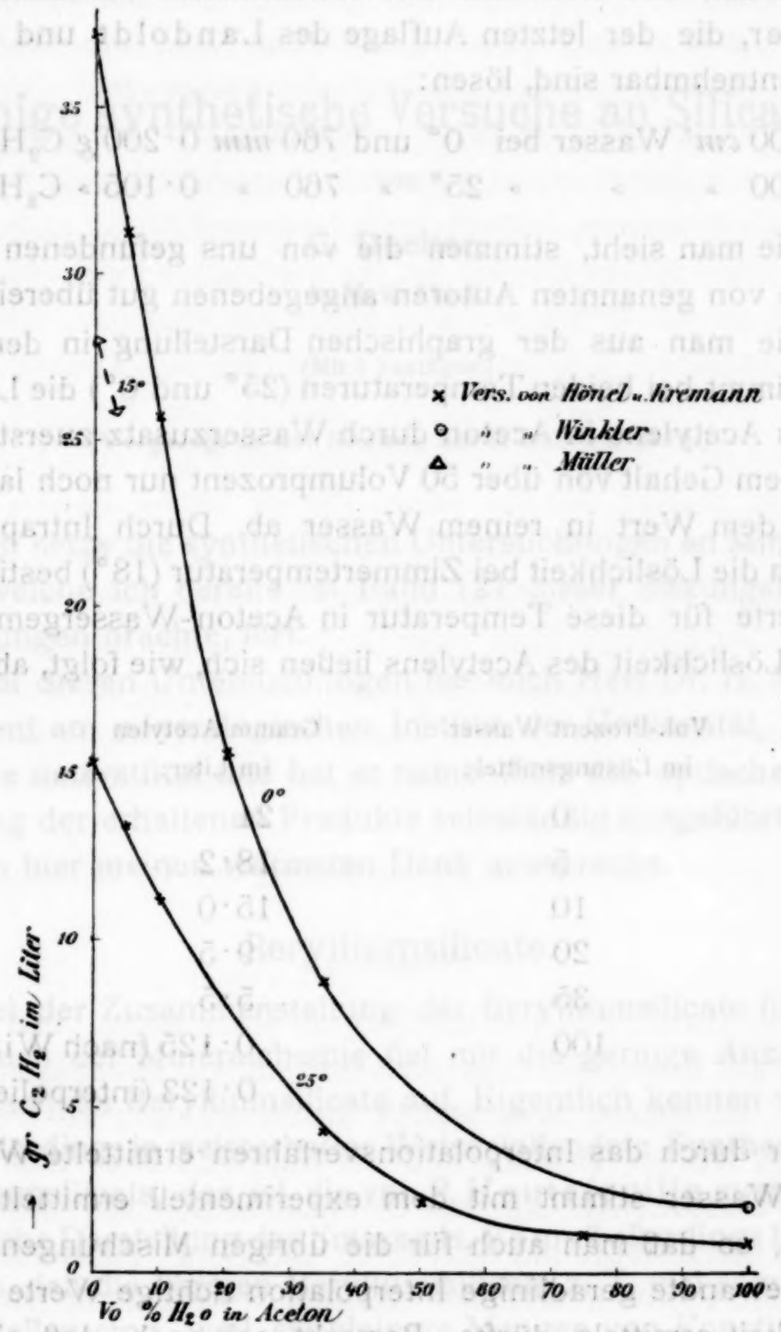
Volumprozent Wasser im Lösungsmittel	Kubikzentimeter alkohol. $AgNO_3$-Lösung	Kubikzentimeter Lösung zur Analyse	Titer in Kubikzentimeter Lauge	Mol C_2H_2 im Liter	Gramm C_2H_2 im Liter
0	10	1	12·0	0·5810	15·105
	11	1	12·1	0·5858	15·231
	12	1	12·15	0·5860	15·237
	11	1	12·1	0·5858	15·231
	11	1	12·1	0·5858	15·231
5	10	1	10·9	0·5277	13·72
	9·5	1	9·9	0·4793	12·46
	10	1	10·7	0·5180	13·47
10	9	1	8·3	0·4018	10·45
	9	1	8·9	0·4309	11·20
	9	1	7·3	—	—
	9	1	8·1	0·3921	10·20
20	7—8	1	6·4	0·3098	8·056
	11	1·5	9·0	0·2905	7·552
35	7	1·5	5·3	0·1711	4·449
	7	2	7·1	0·1719	4·468
50	10	5	8·9	0·0862	2·241
	10	5	8·8	0·0852	2·215
	20	10	17·6	0·0852	2·215
75	10	5	4·9	0·0474	1·234
	10	5	4·9	0·0474	1·234
100	10	10	7·8	0·0378	0·981
	10	10	7·8	0·0378	0·981

Tabelle II.

Die Löslichkeit des Acetylens in Aceton und Aceton-Wassermischungen bei 0° C.

Volumprozent Wasser im Lösungsmittel	Kubikzentimeter alkohol. $AgNO_3$-Lösung	Kubikzentimeter Lösung zur Analyse	Titer in Kubikzentimeter Lauge	Mol C_2H_2 im Liter	Gramm C_2H_2 im Liter
0	12·5	1	21·5	—	—
	17	1	25·3	1·226	31·86
	15	1	25·7	1·245	32·37
	18	1	28·2	1·366	35·51
	16	1	26·7	1·293	33·62
	10	0·5	14·8	1·434	37·28
	10	0·5	14·8	1·434	37·28
5	15	1	24·85	1·203	31·28
	15	1	24·9	1·206	31·35
	15	1	22·6	1·095	28·46
10	10	1	20·5	0·993	25·81
	15	1	19·7	0·954	24·80
	8	0·5	10·2	0·988	25·69
20	12	1	10·3	0·504	13·10
	12	1	10·3	0·504	13·10
	12	1	10·3	0·504	13·10
	12	1	12·5	0·606	15·74
	12	1	12·5	0·606	15·74
	12	1	11·2	0·542	14·10
35	10	1	6·7	0·325	8·44
	10	1	6·6	0·320	8·31
	10	1	6·7	0·325	8·44
50	9	3	13·6	0·220	5·72
	9	3	13·6		

In der Literatur liegen folgende Angaben über die Löslichkeit von Acetylen in Aceton und Wasser vor:



1. Aceton löst bei 15° unter Atmosphärendruck 25 Volumteile Acetylen.[1]

Da 1 *l* Acetylen bei $t = 0°$ und $b = 760\ mm$ 1·1707 *g* wiegt, löst 1 *l* Aceton bei 15° rund 26·2 *g* C_2H_2.

[1] Claude und Hess, C. r. *128*, 303.

2. 100 cm^3 Wasser lösen bei 12° und 755 *mm* 0·118 *g* Acetylen; 1 *l* Wasser löst somit 1·18 *g*.[1]

3. Nach den neuesten unveröffentlichten Versuchen von Winkler, die der letzten Auflage des Landoldt und Börnstein entnehmbar sind, lösen:

100 cm^3 Wasser bei 0° und 760 *mm* 0·200 *g* C_2H_2
100 » » » 25° » 760 » 0·105 » C_2H_2.

Wie man sieht, stimmen die von uns gefundenen Werte mit den von genannten Autoren angegebenen gut überein.

Wie man aus der graphischen Darstellung in der Figur sieht, nimmt bei beiden Temperaturen (25° und 0°) die Löslichkeit des Acetylens in Aceton durch Wasserzusatz zuerst rasch, von einem Gehalt von über 50 Volumprozent nur noch langsam bis zu dem Wert in reinem Wasser ab. Durch Intrapolation läßt sich die Löslichkeit bei Zimmertemperatur (18°) bestimmen. Die Werte für diese Temperatur in Aceton-Wassergemischen für die Löslichkeit des Acetylens ließen sich, wie folgt, ableiten:

Vol.-Prozent Wasser im Lösungsmittel:	Gramm Acetylen im Liter:
0	21
5	18·2
10	15·0
20	9·5
35	5·5
100	0·125 (nach Winkler)
	0·123 (interpoliert)

Der durch das Interpolationsverfahren ermittelte Wert für reines Wasser stimmt mit dem experimentell ermittelten gut überein, so daß man auch für die übrigen Mischungen durch die angewandte geradlinige Interpolation richtige Werte für die Löslichkeit ermitteln dürfte. Bemerkt sei noch, daß sich für die Löslichkeit von Acetylen in Aceton bei 15° der Wert 25·4 interpolieren läßt, während Claude und Hess den Wert 26 *g* im Liter fanden.

[1] Müller, J. pr. Ch. (2), *58*, 21.

Einige synthetische Versuche an Silicaten

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1913.)

Ich setze die synthetischen Untersuchungen an Mineralien, über welche ich bereits im Band 121 dieser Sitzungsberichte Mitteilungen brachte, fort.

Bei diesen Untersuchungen hat mich Herr Dr. H. Michel, Assistent am mineralogischen Institut der Universität, auf das eifrigste unterstützt und hat er namentlich die optische Untersuchung der erhaltenen Produkte selbständig ausgeführt, wofür ich ihm hier meinen wärmsten Dank ausspreche.

Berylliumsilicate.

Bei der Zusammenstellung der Berylliumsilicate für mein Handbuch der Mineralchemie fiel mir die geringe Anzahl von Synthesen der Berylliumsilicate auf. Eigentlich kennen wir nur eine, allerdings in meisterhafter Weise vollendete Synthese eines Berylliumsilicats, das ist die von P. Hautefeuille ausgeführte künstliche Darstellung des Smaragds. Es muß allerdings bemerkt werden, daß die übrigen Berylliumsilicate z. T. viel schwieriger darzustellen sind, weil sie kleinere Mengen von Konstitutionswasser enthalten. Solche, welche viel Wasser enthalten, wie Bertrandit, sind nicht herstellbar, weil die Hydratisierung des wasserfreien Silicats nicht gelingt. Es scheint jedoch, daß man Mineralien, welche kleine Mengen von Wasser enthalten, doch auch im Schmelzflusse erhalten kann, wenn man Fluoride zusetzt. Ich möchte als Beispiel die Glimmer anführen, welche

ich seinerzeit synthetisch dargestellt habe, ohne daß eine Hydratisierung versucht wurde. Trotzdem also kein Wasser in der Schmelze vorhanden war, gelingt die Darstellung der Glimmer, welche doch bekanntlich einen nicht unbedeutenden, in den verschiedenen Varietäten schwankenden Gehalt an Wasser führen, welcher oft 5% übersteigt.

Ebenso habe ich ein Produkt hergestellt, welches dem Epidot gleichkommt, jedoch statt Hydroxyl Fluor enthält. Es scheint also, daß es möglich ist, in der Verbindung einen Teil oder das ganze Hydroxyl durch Fluor zu ersetzen, ohne daß die wesentlichen Eigenschaften des Stoffes sich ändern.

Ich möchte daran erinnern, daß in den Topasen wahrscheinlich das Umgekehrte stattfindet, daß Fluor zum Teil durch Hydroxyl ersetzt werden kann. Ferner haben neuere Untersuchungen, z. B. die von F. Zambonini, zu dem Resultat geführt, daß in vielen Mineralien das Wasser, welches man für Konstitutionswasser hielt oder zum Teil für Krystallwasser, kein solches war, sondern gelöstes Wasser. In solchen Fällen wird man daher auch eine wasserfreie Verbindung herstellen können, welche alle Eigenschaften der wasserführenden natürlichen Verbindung besitzt.

Ich gehe über zu der Beschreibung der Versuche.

Phenakit.

G. A. Daubrée[1] ließ bei Rotglut einen Strom von Chlorsilicium auf Beryllerde einwirken und glaubte, Phenakitkrystalle erhalten zu haben, was jedoch durch St. Claire-Deville[2] berichtigt wurde; er fand, daß die Krystalle eher dem Silicat $BeSiO_3$ entsprachen als dem Orthosilicat Be_2SiO_4. Ebelmen schmolz Kieselsäure mit Beryllerde und Borax zusammen und erhielt ein Produkt, welches vielleicht Phenakit sein könnte, was aber zweifelhaft ist.

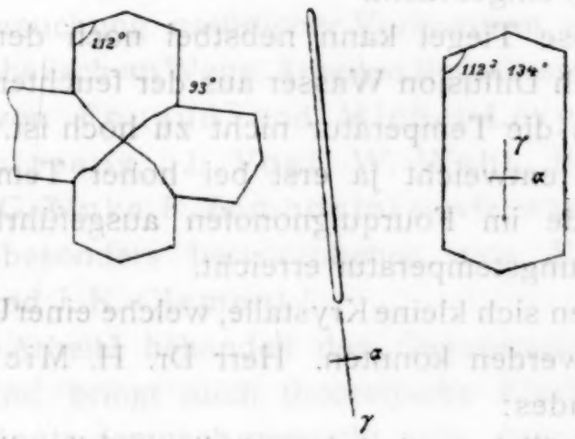
Wegen des hohen Schmelzpunktes der Beryllerde ist es zu empfehlen, ein leicht schmelzbares Berylliumsalz zu verwenden; als solches hat sich mir das Nitrat bewährt, wobei

[1] C. R. *39*, 135.

[2] C. R. *52*, 1304.

auf 1 *g* SiO_2 die fünffache Menge des wasserhaltigen Berylliumnitrates verwendet wurde, außerdem wurde noch etwas Ammoniumfluorid zugesetzt, um den Schmelzpunkt zu erniedrigen.

Trotzdem war die Schmelze bei zirka 1300° im Fourquignonofen nicht dünnflüssig geworden. Bei der Erkaltung ergab es sich, daß in der Schmelze kurzsäulige Prismen vorhanden waren, welche aus dem Prisma und einem Rhomboeder als Kopfflächen bestanden. Herr Dr. H. Michel hat die Winkel verglichen und fand, daß sie Winkeln der natürlichen Krystalle entsprechen. Der Winkel zwischen Prisma und Rhomboeder beträgt 110 bis 113°.



Die optischen Eigenschaften des erhaltenen Berylliumsilicates stimmen sehr gut mit jenen, welche an den natürlichen Krystallen erhalten wurden, überein. Herr Dr. H. Michel fand für sie Brechungsquotienten

$$N_\omega \lessgtr 1{\cdot}650 \qquad N_\varepsilon > 1{\cdot}650,$$

Doppelbrechung positiv, ziemlich schwach, ungefähr 0·015.

Eine chemische Untersuchung konnte leider nicht durchgeführt werden, weil die Krystalle durch eine glasige Masse verbunden sind und wegen der geringen Größe der Krystalle es nicht gelang, diese von der Glasmasse zu isolieren. Daneben finden sich noch langnadelige Kryställchen, deren Identität mit

Phenakit nicht zu erweisen ist. Merkwürdig sind Durchwachsungen, die mit Zwillingsbildungen große Ähnlichkeit haben und öfters auftreten.

Euklas.

Dieses Mineral ist bisher nicht dargestellt worden. Es wurde der Versuch gemacht, einen Euklas darzustellen, in welchem ein Teil oder vielleicht das ganze Wasser durch Fluor vertreten wird.

Es wurde ein Gemenge von Berylliumcarbonat, Tonerde und Kieselsäureanhydrid, der Formel des Euklases entsprechend hergestellt und dieses Gemenge abwechselnd mit Schichten von NaF in einen Magnesittiegel (welcher von Fluor nicht angegriffen wird) eingebracht.

Der poröse Tiegel kann nebstbei noch den Zweck erleichtern, durch Diffusion Wasser aus der feuchten Luft durchzulassen, falls die Temperatur nicht zu hoch ist. Das Wasser des Euklases entweicht ja erst bei hoher Temperatur. Der Versuch wurde im Fourquignonofen ausgeführt und dabei nur die Sinterungstemperatur erreicht.

Es bildeten sich kleine Krystalle, welche einer Untersuchung unterworfen werden konnten. Herr Dr. H. Michel berichtet darüber folgendes:

Die Kryställchen sind langsäulig, tafelig, die Brechungsquotienten liegen höher als 1·650; zwei Flächen (die die tafelige Ausbildung bedingen) stehen um 180° voneinander ab; in dieser Zone ist starke Riefung zu bemerken. Die Doppelbrechung dieser Täfelchen ist sehr schwach, in der Längsrichtung schwingt stets γ', die Auslöschung ist eine gerade.

Diese Daten lassen wohl keine sichere Identifizierung mit Euklas zu, sie sprechen aber auch nicht dagegen. Eine eingehendere, namentlich konoskopische Prüfung war wegen der Zartheit der Produkte leider nicht möglich.

Leukophan.

Es wurde ein Gemenge von $BeCO_3$, $CaCO_3$, SiO_2 und Natriumbifluorat in den von der Formel verlangten Mengen

im Fourquignonofen geschmolzen. Die erhaltene Schmelze ist sehr dünnflüssig, greift alle Tiegel leicht und rasch an und erstarrt ziemlich rasch, ohne daß eine auch noch so langsame Kühlung die bedeutende Unterkühlung und rasche Erstarrung verhindern könnte. Im gebildeten Produkte sind rhombische Kryställchen nachweisbar, deren größter Brechungsquotient $\gamma = 1 \cdot 5932$ beträgt und deren kleinster Brechungsquotient $\alpha = 1 \cdot 5695$ beträgt (bestimmt nach der Immersionsmethode). Leider konnte der Achsenwinkel nicht bestimmt werden. Der optische Charakter ist negativ, die Doppelbrechung stark. Alle diese Merkmale verweisen auf Leukophan.

Über die Polymorphie des Magnesiummetasilicats.

Über diesen Gegenstand ist viel gearbeitet worden, sowohl was die Untersuchung natürlicher Vorkommen anbelangt, als auch auf synthetischem Wege. Arbeiten über diesen Gegenstand rühren her von Fouqué und Michel-Lévy, Ebelmen, A. des Cloizeaux, J. Vogt, W. Wahl, St. Meunier, M. Schmidt, G. Zinke, F. Zambonini sowie, was Ausführlichkeit betrifft, besonders hervorzuheben, von E. T. Allen, Fr. Wright und J. K. Clement.[1]

Letztere Arbeit[2] behandelt den Gegenstand nach allen Richtungen und bringt auch theoretische Klarheit in diese Frage. Man könnte demnach versucht sein, durch diese Arbeit die Sache für abgeschlossen zu halten, wenn nicht durch die kritischen Arbeiten von F. Zambonini[3] berechtigte Zweifel an den Resultaten der genannten Autoren möglich wären. Außerdem haben diese einen wichtigen Faktor, welcher bei allen derartigen Umwandlungen eine wichtigere Rolle zu spielen scheint, als angenommen wurde, die Erhitzungsgeschwindigkeit, beziehungsweise Abkühlungsgeschwindigkeit etwas vernachlässigt.

Nach den genannten amerikanischen Forschern existieren (nachdem bereits F. Fouqué und Michel-Lévy sowie andere

[1] Siehe die Literatur in C. Doelter, Mineralchemie, Bd. I, p. 785, Bd. II, p. 325.

[2] Am. Journ., *27* (1909).

[3] Z. f. Kryst., *46* (1909).

gezeigt hatten, daß es auch ein monoklines Magnesiummetasilicat gibt), vier Krystallarten dieser Verbindung, von welchen zwei dem Pyroxen, zwei dem Amphibol angehören; außerdem fanden E. T. Allen, W. White, F. Wright und Esper Larsen später noch eine dritte, äußerst seltene zu Pyroxen gehörige Krystallart, welche ähnlich wie Olivin krystallisiert.

Sehen wir von den amphibolartigen Krystallarten ab, so haben wir nach den optischen Studien von F. Wright drei pyroxenartige Modifikationen, von welchen die wichtigeren der auch in der Natur vorkommende rhombische Enstatit und der schon seit längerer Zeit, namentlich durch die Arbeiten von Fouqué, Michel-Lévy bekannte monokline Magnesiumaugit sind. Daß eine solche, wenigstens in Mischungen vorkommt, wissen wir aus den Pyroxenanalysen; W. Wahl hat dafür den Namen Klinoenstatit vorgeschlagen.

Nach den genannten amerikanischen Forschern haben die beiden Krystallarten einen Umwandlungspunkt, welcher bei 1260° bis 1290° liegt, wenn man durch mehrere Tage erhitzt, während bei rascher kurzer Erhitzung eine weit höhere Temperatur nötig ist: bei 1500° vollzieht sich nach ihnen die Umwandlung sofort. Die Beobachtung, daß die Umwandlung davon abhängt, ob das Präparat kurze Zeit oder lange Zeit erhitzt wird, stimmt mit Beobachtungen an anderen Stoffen gut überein.

Nach Fr. Wright und J. K. Clement lassen sich die beiden Krystallarten, sowohl was die Beobachtungsquotienten als die spezifischen Gewichte anbelangt, gut unterscheiden. Sie erhielten

Enstatit . . . . . 3·175 Dichte,
Monokliner Pyroxen . . 3·192 Dichte.

Ferner gaben sie folgende Achsenverhältnisse:

$a:b:c = 1{\cdot}0308:1:0{\cdot}5885$ für Enstatit und
$a:b:c = 1{\cdot}0330:1:0{\cdot}77$ für Klinoenstatit.

Für Klinoenstatit erhielten sie:

$N_\alpha = 1{\cdot}647 \quad N_\beta = 1{\cdot}652 \quad N_\gamma = 1{\cdot}658.$

Für Enstatit erhielten sie die Werte:

Bei natürlichem:

$$N_\alpha = 1{\cdot}650 \quad N_\beta = 1{\cdot}653 \quad N_\gamma = 1{\cdot}658.$$

Bei künstlichem:

$$N_\alpha = 1{\cdot}640 \quad N_\beta = 1{\cdot}646 \quad N_\gamma = 1{\cdot}652.$$

Dagegen kam F. Zambonini zu dem Resultat, daß zwischen den beiden Modifikationen ein wirklicher Unterschied nicht besteht, daß beide äußerst nahestehende Krystallformen, gleiche Spaltungsverhältnisse, gleiche Dichte und gleiche Brechungsquotienten besitzen.

Es würde den Raum dieser Abhandlung bedeutend überschreiten, auf die Details der von Zambonini gegebenen Daten näher einzugehen; sicher ist, daß die Bestimmungen von Fr. Wright und J. K. Clement nicht einwandfrei sind, so daß die Möglichkeit vorhanden ist, daß in diesem Falle nicht Polymorphie, sondern nur die von Groth eingeführte Polysymmetrie vorliegt.

Sehr wichtig für diese Frage, ob Polymorphie oder nur Polysymmetrie vorliegt, war es nun zu konstatieren, ob beide Krystallarten ein gesondertes Temperaturexistenzgebiet besitzen, sowie einen scharfen Umwandlungspunkt, was natürlich für Polymorphie sprechen würde.

Durch die hier anzuführenden Versuche hat es sich nun gezeigt, daß ein scharfer Umwandlungspunkt nicht existiert und daß überhaupt in den meisten Fällen beide Krystallarten zusammen vorkommen in innigster Verwachsung und daß die Abkühlungsverhältnisse von der größten Bedeutung sind, was nicht für Polymorphie spricht. Es scheint vielmehr der Enstatit ein submikroskopisch verzwillingter monokliner Pyroxen (Klinoenstatit) zu sein.

Während die eben genannten Forscher der Ansicht sind, daß nur die Temperatur für die Ausbildung der einen oder der anderen Form maßgebend sei, sind auch andere Faktoren bereits früher herangezogen worden. J. Vogt ist der Ansicht, daß in der Bronzitreihe, also bei Mischungen von $MgSiO_3$ mit $FeSiO_3$, der Eisengehalt von Bedeutung sei und M. Schmidt

hatte bereits konstatiert, daß bei rascher Abkühlung sich Klinoenstatit und bei langsamer Enstatit bildet. Dagegen schloß F. Zinke aus zwei Versuchen eher das gegenteilige Resultat, insbesonders bei einem Versuch im Moissanofen erhielt er Enstatit. Hier dürfte jedoch, wie ich vermute, der Enstatit sich durch Sublimation gebildet haben; jedenfalls spricht der Versuch gegen die Ansicht von Allen, Wright und Mitarbeiter, weil hier die Bildungstemperatur eine überaus hohe war.

Was die Abkühlungsgeschwindigkeit anbelangt, so kann man allerdings leicht Täuschungen unterworfen sein, wie ich aus Erfahrung weiß; die Beobachtung der Zeit der Abkühlung genügt nicht, sondern es muß festgestellt werden, welches die Zeit ist zwischen dem Beginn des Festwerdens und der letzten Krystallausscheidung; es kann die Abkühlungszeit von zirka 100° über dem Beginn des Festwerdens bis zum Anfang desselben sehr groß sein und doch, wenn dann nicht während der Krystallausscheidung ein sehr langsamer Temperaturabfall eintritt, von einer kleinen Abkühlungsgeschwindigkeit nicht gesprochen werden.

Es muß auch nebenbei bemerkt werden, daß eine langsame Abkühlung, wie sie in der Natur stattfindet, in unseren Öfen nicht zu erreichen ist und daß unsere langsame Abkühlung doch im Verhältnisse zu der in der Natur stattfindenden noch verhältnismäßig eine rasche ist.

Die Versuche wurden sowohl an natürlichem Bronzit als auch an künstlichem, durch Zusammenschmelzen von $MgCO_3$ mit SiO_2 dargestelltem Magnesiummetasilicat ausgeführt. Dabei wurde versucht, ob Bronzit oder Enstatit bei hoher Temperatur einen Umwandlungspunkt hat und eine andere Krystallform besitzt. Es wurde eine Reihe solcher Versuche ausgeführt, wobei das Pulver zum Schmelzen oder zum Sintern gebracht und rasch oder auch langsam gekühlt wurde. Die Erhitzung auf den Sinterungspunkt, welcher bei Bronzit von Kraubath bei zirka 1275° liegt, dauerte 4 bis 5 Stunden.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde der Enstatit (beziehungsweise Klinoenstatit) geschmolzen und mehr oder weniger langsam abgekühlt. Die drei ersten Versuche wurden an Bronzit ausgeführt, wobei 1. im Kurzschlußofen geschmolzen und mit Wasser abgeschreckt, 2. ebenso geschmolzen und im Ofen

abgekühlt, 3. wieder im Kurzschlußofen erhitzt und langsam erkalten lassen, 4. im Heräusofen erhitzt bis 1400°, geschmolzen und mittellangsam gekühlt wurde.

Ferner wurde das künstliche $MgSiO_3$ im Kurzschlußofen geschmolzen und 1. rasch, ferner 2. langsam gekühlt.

Bei zwei weiteren Versuchen wurde ein Mineralisator zugesetzt, und zwar Natriumwolframat. Beim ersten Versuch wurde langsam, beim zweiten schnell abgekühlt.

Versuche mit Bronzit von Kraubath.

Die Zusammensetzung ist durch zwei Analysen von H. Höfer und von Regnault bekannt.

Diese Analysen geben einen Gehalt von 6·56% FeO (Regnault), beziehungsweise 7·42% FeO (H. Höfer) an. Der Achsenwinkel wurde von Tschermak in Öl mit $2V\alpha = 106°52'$ bestimmt; wenn der Winkel 2 V in Öl ungefähr 107° beträgt, ist der innere wirkliche Winkel der optischen Achsen nahe bei 90° (nach Beobachtungen von des Cloizeaux, wie Tschermak angibt). Der Bronzit von Kraubath ist also optisch nahezu neutral.

Das Ausgangsmaterial wurde vorher einer Prüfung unterworfen, wobei sich ergab, daß der Bronzit mit geringen Mengen eines monoklinen Pyroxens verwachsen erscheint. Bei allen Versuchen wurde darauf geachtet und gefunden, daß ein solcher Gehalt an monoklinem Pyroxen von Haus aus im Bronzit vorhanden ist. Das Pulver schmolz im Kohleofen bei 1375 bis 1450°. Die Schmelze wurde nun 1. in Wasser geworfen — rasche Kühlung — oder 2. im stromlosen Ofen belassen — mittlere Kühlung — oder 3. im ab und zu angeheizten Ofen belassen — langsame Kühlung. Es ergab sich nun, daß sich in ersterem Falle randlich ein Überzug von Bronzitsubstanz an der Innenwand des Tiegels ergab, der aus einem Aggregat feinster Nädelchen bestand, die miteinander parallel aggregiert waren. Infolge der vielfachen Überlagerung dieser feinsten Nädelchen in selbst dünnen Schliffen tritt Kompensation der von den einzelnen Nädelchen bewirkten Interferenzerscheinungen auf und nur an besonders günstigen Stellen läßt sich der monokline Charakter dieser Fasern oder Nädelchen erkennen. Nähere Daten lassen sich

wegen der Zartheit der Nadeln nicht geben. Immer stehen diese Aggregate mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur Tiegelwand.

Wird so abgekühlt, daß die Schmelze in dem stromlosen Ofen belassen wird, so zeigt sich im Schliff ein holokrystallines, grobkörniges Aggregat von Klinobronzit und Bronzit. Dabei ist zu beobachten, daß Übergänge zwischen Enstatit und Klinoenstatit derart sich einstellen, daß die anfänglich grobe Verzwillingung der Individuen von Klinoenstatit nach (100) immer feiner wird, bis sie schließlich nicht mehr wahrgenommen wird und scheinbar rhombische Formen entstehen. Die von vielen Autoren für Klinoenstatit angegebene und charakteristische symmetrische Auslöschung in den Zwillingslamellen nach (100) auf der *b*-Fläche von 26 bis 28° wurde vielfach beobachtet. Die ursprünglich gebildeten grob verzwillingten Klinoenstatite wirken gewissermaßen impfend auf die noch nicht erstarrte Schmelze ein und so setzen sich immer feiner verzwillingte Partien an. Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man das Pulver im elektrischen Heräusofen erhitzt und dann einer mittelraschen Abkühlung unterwirft. Auch in diesem Falle ist neben Bronzit noch Klinobronzit zu beobachten:

Wird die Abkühlung drittens so bewerkstelligt, daß ab und zu wieder Strom durch den Ofen geschickt wird, wobei allerdings nie die Schmelztemperatur erreicht werden darf, so wird die Menge des Klinobronzits immer kleiner, bis schließlich sich ausschließlich reiner Bronzit bildet.

Zur Kontrolle wurden eine Reihe von Versuchen gemacht, bei denen durch Sinterung Krystalle erhalten wurden. Hier war also das Pulver durch längere Zeit bei einer Temperatur gehalten, die über der von E. T. Allen und Mitarbeitern für Enstatit angegebenen Existenzgrenze (zirka 1290°) lag, so daß sich bei Richtigkeit ihrer Ansicht von der Existenz einer Polymorphie zwischen Enstatit und Klinoenstatit immer hätte Klinobronzit, nicht Bronzit bilden müssen.

Dabei ergab sich aber stets, daß die Hauptmasse der entstandenen Krystalle rhombisch war, während sich nur in sehr geringen Mengen monokliner Pyroxen gebildet hatte, der teilweise wohl auch primär ist und bereits im nicht erhitzten Bronzit gefunden wurde; doch ist bemerkenswert, daß immer

sich ein Gehalt an Klinobronzit einstellt. Von Bedeutung sind diese Versuche um so mehr, weil, wenn die Abkühlung auch rasch erfolgte, im Produkt trotzdem rhombischer Pyroxen in der überwiegenden Mehrheit war, und zwar, da das Pulver 2 bis 3 Stunden auf der Sinterungstemperatur belassen wurde. Die durch Sinterung aus feinstem Pulver gebildeten Krystalle sind deutlich neugebildet, sie überschreiten in ihrer Größe die Korngröße des Pulvers beträchtlich. Dabei ist beachtenswert, daß in dem Falle, als rasch bis zur Sinterungstemperatur erhitzt wird und dann rasch abgekühlt wird, sich reichlicher Klinobronzit einstellt. Es muß durch die hohe Temperatur zu einer Lockerung der Moleküle kommen, die, wenn rasch abgekühlt wird, ohne daß man das Pulver durch längere Zeit auf der Sinterungstemperatur läßt, monokline, grob polysynthetisch verzwillingte Klinobronzite liefern.

Es zeigt sich also beim Bronzit von Kraubath, daß bei rascher Abkühlung Klinobronzit, bei langsamer Abkühlung dagegen Bronzit sich bildet, daß dabei die Temperatur keine Rolle spielt, wohl aber die Abkühlungsgeschwindigkeit. Namentlich die Sinterungsversuche beweisen, daß es kein Existenzgebiet des Klinoenstatits zwischen 1200 bis 1500° gibt, wie dies die Amerikaner angeben, sondern daß bei längerem Belassen des Pulvers auf dieser Temperatur sich gleichfalls rhombischer Pyroxen bildet. Nur bei raschem Durcheilen dieses Intervalles kommt es zur Ausbildung von grob verzwillingten und daher noch als monoklin erkennbaren Formen.

Versuche mit einem $MgSiO_3$.

Da jedoch der Bronzit von Kraubath einmal $FeSiO_3$ in größerer Menge enthält, dann aber sicher wegen des Gehaltes an monoklinem Pyroxen, der nach seinem optischen Verhalten kein Klinoenstatit ist, auch noch andere Substanzen führt, wurden Versuche mit reinem $MgSiO_3$ ausgeführt, bei denen in gleicher Weise auf die Abkühlungsgeschwindigkeit geachtet wurde. Desgleichen wurde durch Parallelversuche der Einfluß von Flußmitteln (Natriumwolframat) auf die Enstatitbildung geprüft. Diese Versuche hatten folgendes Ergebnis:

Ganz in der gleichen Weise zeigte sich, daß durch rasche Abkühlung äußerst feinfaserige Aggregate entstehen, deren Faserrichtung auf der Tiegelwand senkrecht stehen. Bei diesen feinfaserigen Bildungen ergibt sich die gleiche Schwierigkeit wie bei dem durch Abschrecken des Kraubather Bronzits erhaltenen Produkt. Es findet eine vielfache Überlagerung der feinen Nadeln statt und dadurch erscheint das ganze Aggregat, das auch mit der stärksten Vergrößerung nicht auflösbar ist, scheinbar als einheitliches rhombisches Individuum. Doch macht sich keine einheitliche Interferenzerscheinung bemerkbar. Die Interferenzfarben sind trüb, es stellen sich ganz zarte, federfahnenartige Zeichnungen in diesen Aggregaten ein. Die einzelnen feinsten Fasern der Aggregate sind wiederum monoklin.

Bei langsamerer Abkühlung bilden sich größere rhombische Krystalle, Klinoenstatit ist nur in geringerer Menge zu beobachten.

Der Zusatz von Flußmitteln hat keinen Einfluß auf die Enstatitbildung. Lediglich der Schmelzpunkt wird dadurch verändert. Während das $MgSiO_3$ ohne Flußmittel bei 1420° zirka weich wurde, wurde durch Zusatz von Natriumwolframat der Schmelzpunkt auf 1250° herabgedrückt. Es schmolz also das $MgSiO_3$ bei einer niedrigeren Temperatur als das Pulver des Kraubather Bronzits, was jedenfalls dadurch seine Erklärung findet, daß bei dem Schmelzen des reinen künstlichen $MgSiO_3$ durch das öftere Nachfüllen eine Überschreitung des Schmelzpunktes nach oben vermieden wird, da die Erhitzung bedeutend langsamer vor sich geht. C. Doelter gab als Schmelzpunkt des reinen $MgSiO_3$ 1420 bis 1460° an. Die oben genannten Zahlen wurden dadurch ermittelt, daß in dem Moment, wo das Weichwerden der Schmelze konstatiert wurde, die Temperatur mittels eines optischen Pyrometers bestimmt wurde. Jedenfalls ist die auf diese Weise gefundene Schmelztemperatur etwas zu niedrig.

Nach Beobachtungen von H. Michel[1] ist das häufige Auftreten des Klinoenstatits in den Meteoriten und namentlich

[1] H. Michel, Zur Kenntnis der Pyroxene der Meteoriten. Ann. nat. Hofm. Wien, 1913, 1. Heft.

das Zusammenvorkommen mit Enstatit auf die für Meteoriten wahrscheinliche rasche Abkühlung bei ihrer Entstehung sowie auf Erhitzung und rasche Abkühlung während des Fluges zurückzuführen.

Versuche mit künstlichem Bronzit.

Frau Vera Schumoff-Deleano stellte in meinem Institut Bronzite dar, welche eine Zusammensetzung 10 ($MgSiO_3$). $FeSiO_3$ besitzen. Da es sich bei diesen Arbeiten darum handelte, sehr gute Krystalle zu erhalten und namentlich eine vollkommen krystalline Masse, so wurde möglichst langsam abgekühlt. Der Versuch war im Kurzschlußofen ausgeführt worden, wobei der Punkt des völligen Flüssigwerdens mit zirka 1470° gemessen wurde; die Abkühlung geschah in der Weise, daß der Strom ausgeschaltet und wieder nach einer halben Minute eingeschaltet wird usw. Dabei wurden die Temperaturen gemessen, so daß hier konstatiert werden konnte, daß die Abkühlung möglichst langsam war. Wenn $MgSiO_3$ einen Umwandlungspunkt hätte wie andere polymorphe Stoffe, so müßte, da der Verfestigungspunkt zirka 1400° war, sich monokliner Enstatit gebildet haben. Dies war jedoch nicht der Fall, sondern im Gegenteil, das erhaltene ganz krystallisierte Produkt war rhombisch.

Resultate der Beobachtungen und Versuche an Magnesiummetasilicat.

Aus den Versuchen und Beobachtungen geht hervor, daß ein Umwandlungspunkt, wie er bei Calciummetasilicat vorkommt, bei dem Magnesiummetasilicat nicht wahrscheinlich ist. Ferner geht hervor, daß bei allen Versuchen zur Herstellung von Enstatit sich stets daneben Klinoenstatit bildet. Einfache Krystalle von Klinoenstatit kommen nicht vor. Auf der (010), b, ergab sich eine symmetrisch verlaufende Auslöschungsschiefe in den Zwillingen nach (100) von zumeist 26° bis 28°. Zambonini hat bereits gezeigt, daß diese Auslöschungsschiefen nach dem Grad der Verzwillingung wechseln. M. Lévy fand 28°, F. Wright 19·5° bis 24·5° und W. Wahl 13·5°.

Die Menge des monoklinen Pyroxenes ist bei allen Versuchen verschieden, es ist jedoch stets ein Gehalt an Klinoenstatit vorhanden, weil, wie vorhin erwähnt, bei allen Laboratoriumsversuchen eine verhältnismäßig rasche Abkühlung stattfand. Mit der Abkühlungsgeschwindigkeit ändert sich das Mengenverhältnis derart, daß bei langsamer Abkühlung das Mengenverhältnis zugunsten der rhombischen Krystallart sich verschiebt.

Was nun die Frage anbelangt, ob bestehender Enstatit sich bei hoher Temperatur in Klinoenstatit umwandelt, so zeigten Versuche, bei welchen die Sinterungstemperatur des Bronzits durch mehrere Stunden eingehalten worden war, daß keine Veränderung des Enstatits zu beobachten war; diese Temperatur ist für Bronzit von Kraubath zirka 1370°, für reinen Enstatit liegt sie ungefähr bei 1440°. Übrigens kann auch bei $CaSiO_3$, welches wirklich polymorph ist, die monokline Form trotz Erhitzens bis 1240 bis 1250° und sogar darüber erhalten bleiben.[1] Aber über 1200° wird sich aus der Schmelze kein Wollastonit ausscheiden. Hierin liegt der Unterschied zwischen Calciummetasilicat und dem Magnesiumsilicat.

Versuche zur Darstellung des Chromdiopsids.

Es ist bekannt, daß manche Diopside einen Gehalt an Chromoxyd enthalten, welcher jedoch meistens gering ist, selten 2% erreicht. Ob es berechtigt ist, diese Diopside mit so geringem Gehalt an Chromoxyd »Chromdiopside« zu benennen, möchte ich dahingestellt sein lassen, richtiger wäre, es sie »chromhaltige Diopside« zu benennen. Es war nun nicht ohne Interesse zu erfahren, ob es möglich sei, auch Diopside herzustellen, welche einen höheren Gehalt an Chromoxyd führen, in welchen also das Cr_2O_3 dieselbe Rolle spielen würde wie in den Pyroxenen die Tonerde oder das Eisenoxyd, sei es, daß eine feste Lösung des Diopsidmoleküls $CaMgSi_2O_6$ mit diesen Sesquioxyden vorliegt, sei es, daß es Silicate von der Form:

$$MgAl_2SiO_6, MgFe_2SiO_6$$

[1] C. Doelter, diese Sitz. Berichte, Bd. 120 (1911).

oder analoge gibt, in welchen Al_2O_3 und Fe_2O_3 durch Cr_2O_3 vertreten ist, welche also die Formel

$$\overset{II}{R}Cr_2SiO_6$$

haben würden.

Da, wie aus meiner früheren mit E. Dittler verfaßten Mitteilung hervorgeht, es nicht gelingt, die Silicate:

$$MgAl_2SiO_6, CaAl_2SiO_6$$

sowie die analogen Eisenoxydsilicate aus Schmelzfluß darzustellen, so war es auch nicht wahrscheinlich, ein Silicat:

$$MgCr_2SiO_6$$

herzustellen, was durch einen Versuch bestätigt wurde.

Es war auch nicht möglich, dieses Silicat dem Diopsid beizumengen und eine homogene Schmelze zu erhalten.

Versuch I. Zu einer Diopsidmischung wurde das Silicat $MgCr_2SiO_6$, sowie das Silicat $MgAl_2SiO_6$ von beiden je 10 Molekülprozente zugesetzt. Obwohl die Abkühlungsgeschwindigkeit anscheinend gering war, gingen diese beiden Silicate nicht oder nur in sehr geringer Menge in das Diopsidsilicat ein, sondern schieden sich gesondert aus, wobei sich eine Wechselwirkung untereinander und mit dem Diopsid zeigte.

Das Silicat $MgCr_2SiO_6$ zerfiel nach der Gleichung

$$MgCr_2SiO_6 = MgO.Cr_2O_3 + SiO_2$$

die dadurch freiwerdende SiO_2 ging mit dem Silicat $MgAl_2SiO_6$ eine Verbindung ein, in der außerdem noch der größte Teil des Magnesiums durch Ca aus dem Diopsid ersetzt wurde, so daß also $CaAl_2Si_2O_8$ und ein etwas magnesiumreicherer Diopsid entstand.

In dem Schliffe finden sich neben überwiegendem Diopsid Chromspinell und Anorthit in geringerer Menge. Der Chromspinell reichert sich lokal stark an und bildet traubige Aggregate, der Anorthit, in dem wohl ein Teil des Ca durch Mg ersetzt ist, tritt in dünnen Leisten zwischen den Diopsiden auf und zeigt in symmetrisch auslöschenden Zwillingen nach

dem Albitgesetz eine Auslöschungsschiefe $M\alpha'$ von zumeist 40° bis 42°.

Die Lichtbrechung ist erheblich höher als Canadabalsam, doch bedeutend niedriger als Diopsid; wegen des spärlichen Auftretens können weitere Angaben nicht gemacht werden. Wie durch die wahrscheinliche Beimengung des Silicates $MgAl_2SiO_6$ die optischen Verhältnisse beeinflußt werden, ist nicht bekannt, keinesfalls kann es sich hier um dieses Silicat im reinen Zustande handeln, da für dieses C. Doelter und E. Dittler[1] gerade Auslöschung angeben (in allen Schnitten).

Auffallend ist es, daß trotz der langen Abkühlungszeit das Silicat $MgAl_2SiO_6$ nicht in den Diopsid einging; der Anstoß zur gesonderten Ausscheidung scheint vom Silicat $MgCr_2SiO_6$ auszugehen. Der Chromspinell entzieht wahrscheinlich dem ersten Silicat auch Al_2O_3 und MgO, aber jedenfalls nur geringe Mengen.

Ein farbloses Glas mit einer Lichtbrechung wie Canadabalsam füllt die letzten Hohlräume.

Es war nunmehr zu versuchen, ob es gelänge, feste Lösungen von $CaMgSi_2O_6$ mit kleineren Mengen von Cr_2O_3 herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden zwei Versuche ausgeführt:

Versuch II. Diopsidsilicat ($CaMgSi_2O_6$) wurde mit 10 Molekularprozenten von Chromoxyd gemengt.

Das Resultat dieses Versuches war, daß wohl etwas Chromoxyd vom Diopsid aufgenommen wurde, daß aber der größere Teil des Chromoxyds sich aus Schmelzfluß besonders ausscheidet.

Der Versuch wurde im Kurzschlußofen ausgeführt, wobei sich zwar eine krystallinische Masse ergab, welche aber der Homogenität entbehrt. Vor allem hatte sich eine Art Saigerung eingestellt, indem sich ein Teil des Chroms als Kugel im Innern der Silicatmasse ausgeschieden hatte. Was den Rest anbelangt, so war diese aus Silicaten bestehende krystalline Masse auch nicht homogen, sondern man kann in derselben deutlich einen Diopsid unterscheiden und zwischen den Diopsidkrystallen eine

[1] Diese Sitzungsber., *120*, I, p. 905.

undurchsichtige Masse, welche offenbar einem Chromsilicat entsprechen dürfte, dessen Zusammensetzung jedoch nicht eruierbar war, da die beiden hier ausgeschiedenen Komponenten nach Art eines Eutektikums innig gemengt waren. Die Chromverbindung war in die Fugen zwischen die langgestreckten Diopside eingelagert nach Art einer parallelen Verwachsung. Eine Ausscheidung von Chromoxyd konnte nicht festgestellt werden, auch eine solche von $CrO.Cr_2O_3$ scheint ausgeschlossen, da diese regulär in Oktaedern krystallisierende Verbindung leicht zu erkennen ist. Welcher Art jedoch die mit dem Diopsid verwachsene Verbindung ist, läßt sich nicht bestimmen.

Versuch III. Derselbe Versuch, jedoch nur mit 5% Cr_2O_3, wurde wiederholt; dieser wurde jedoch nicht im Kurzschlußofen, sondern in Leclercq-Fourquignon-Ofen durchgeführt.

Das Resultat war insofern günstiger, als keine Saigerung oder Differentiation eintrat, sondern eine scheinbar homogene krystalline Masse erzielt wurde. Bei Besichtigung unter dem Mikroskop zeigte sich, daß der Diopsid eine entschiedene grüne Färbung, wie sie die natürlichen Chromdiopside aufweisen, besaß, jedoch weit intensiver als diese, so daß mit Sicherheit anzunehmen ist, daß ein Teil des Chroms in den Diopsid eingegangen war. Übrigens zeigte sich auch bei dem ersten Versuche eine grünliche Färbung, wenn auch in geringerem Maße. Trotzdem war die Schmelze nicht vollkommen homogen, denn auch in dieser erstarrten Schmelze lagen zwischen den einzelnen Diopsidlamellen undurchsichtige Teile eines zweiten offenbar stark chromhaltigen Silicats.

Versuch IV. Zu einer Diopsidmischung wurden 10% (Gewichtsprozente) $K_2Cr_2O_7$ beigemengt. Der Diopsid blieb nahezu farblos, das Chrom schied sich getrennt in einer dunkelgrünen bis opaken kleinkörnigen Verbindung aus (Chromsilicat).

Immerhin zeigt dieser Versuch, daß ein Teil des Chromoxyds in das Diopsidsilicat eingegangen war, daß jedoch eine feste Lösung von diesem Oxyd mit dem Silicat $CaMgSi_2O_6$ nur innerhalb geringer Grenzen möglich ist, was auch erklären würde, daß in den natürlichen Chromoxyden stets nur geringe

Mengen von Cr_2O_3 vorhanden sind. Die Löslichkeit des Diopsidsilicats für Cr_2O_3 ist offenbar nur eine geringe.

Indessen kommt dabei noch ein anderer Faktor in Betracht: die Abkühlungsgeschwindigkeit.

Es ist verständlich, daß bei rascher Abkühlung, wie sie im Kurzschlußofen stattfindet, die Tendenz vorhanden ist zur gesonderten Trennung der beiden Komponenten, also hier des Diopsidsilicats und des Chromoxydsilicats, daher bei langsamerer Abkühlung, wie sie im Versuch II stattfindet, die Möglichkeit, daß das Chromoxyd mit dem Diopsidsilicat eine feste Lösung bildet, vorhanden war. Bei noch langsamerer Abkühlung ist es sehr wahrscheinlich, daß es gelingen kann, den ganzen Gehalt an Chromoxyd durch das Diopsidsilicat aufnehmen zu lassen. Wir haben auch bei dem Silicat $MgAl_2SiO_6$ gesehen, daß bei rascher Abkühlung sich dieses nicht herstellen läßt, weil in solchem Falle die beiden Komponenten (in diesem Falle $MgSiO_3$ und $MgO.Al_2O_3$) sich trennen. Bei der Sinterung ist es jedoch eher möglich, das reine Silicat zu erhalten. Es müssen also noch Versuche bei der Sinterungstemperatur ausgeführt werden.

Es sei noch ganz allgemein bemerkt, daß alle unsere Versuche kaum den natürlichen Verhältnissen entsprechen, da die Abkühlungsgeschwindigkeit in der Natur eine viel geringere ist als in unseren Öfen.

Über die Lignocerinsäure

von

Hans Meyer, L. Brod und **W. Soyka.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Mit 8 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

In der Literatur finden wir eine ganze Anzahl von Fettsäuren beschrieben, denen die Formel $C_{24}H_{48}O_2$ zugeteilt wird; es sind das die Carnaubasäure, Lignocerinsäure, Pisangcerylsäure, Gingkosäure, Cerosinsäure und Paraffinsäure. Von all diesen Säuren dürften nur die beiden erstgenannten wirklich genau untersucht sein; die Pisangcerylsäure ist allem Anscheine nach mit Carnaubasäure identisch, die übrigen angeführten Säuren sind nicht derart gut charakterisiert, daß man ihre Existenz, beziehungsweise die Richtigkeit der ihnen zugeteilten Formel als feststehend annehmen könnte.

Von den beiden Säuren, Carnaubasäure und Lignocerinsäure, kann natürlich höchstens eine die normale Tetrakosansäure sein.

Gegen die Annahme, daß die Lignocerinsäure normale Struktur besitze, war aber a priori ein gewichtiger Einwand zu erheben, der in noch höherem Maße die Carnaubasäure trifft: Die Schmelzpunkte der Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffanzahl und normaler Struktur steigen bekanntlich mit zunehmendem Molekulargewicht der Säure. So schmelzen

Palmitinsäure bei .....62°,
Stearinsäure bei .....69°,
Arachinsäure bei .....76°,
Behensäure bei .....84°.

Die beiden Säuren, welche um zwei Kohlenstoffe mehr besitzen als die Behensäure, schmelzen aber wesentlich niedriger als diese, die Lignocerinsäure bei 80·5°, die Carnaubasäure gar bei 74°.

Immerhin wäre es möglich, daß die Lignocerinsäure, die ja beträchtlich höher schmilzt als die Arachinsäure, die normale Säure wäre, und daß die Behensäure aus der Reihe herausträte; es war also notwendig, zu untersuchen, ob die Lignocerinsäure durch Abbau in Behensäure überführbar sei, beziehungsweise ob man durch Aufbau, von der Behensäure ausgehend, zu einer mit der Lignocerinsäure identischen Tetrakosansäure gelangen könne.

Wir sind beide Wege gegangen und haben dabei konstatiert, daß die Säure mit 22 Kohlenstoffatomen, welche beim Abbau der Lignocerinsäure entsteht, mit Behensäure ebensowenig identisch ist, wie die Lignocerinsäure selbst mit der synthetischen normalen Säure mit 24 Kohlenstoffatomen.

Nach Kreiling[1] ist die aus Pflanzen erhaltene Lignocerinsäure mit jener identisch, die sich nach Hell und Hermanns[2] im Buchenholzteerparaffin findet: allein Kreiling hat die beiden Säuren, ohne sie direkt vergleichen zu können, bloß nach der Beschreibung ihrer Eigenschaften identifiziert. Es erschien uns deshalb, da wir zufällig auch über ein lignocerinsäurehaltiges Material von Buchenholzteerparaffin verfügten, ein direkter Vergleich der aus so verschiedenartigem Material stammenden Säuren wünschenswert. Wir konnten dabei, wie nicht anders erwartet wurde, die Angaben Kreilings vollauf bestätigen.

Nachweis der Identität der Lignocerinsäure aus Buchenholzteer und aus Arachisöl.

Bei der von uns durchgeführten Untersuchung des Arachisöls sind wir in den Besitz beträchtlicher Mengen des Arachinsäure-Lignocerinsäuregemisches gelangt, welches aus diesem Öl als schwerstlöslicher Anteil aus der Fraktionierung der Lithiumsalze der gesättigten Fettsäuren desselben resultiert.

---

[1] Berl. Ber., *21*, 880 (1888).

[2] Berl. Ber., *13*, 1709 (1880).

Wir haben daraus nach bekannten Methoden reine Lignocerinsäure erhalten, deren Schmelzpunkt wir konstant bei 80 bis 80·5° fanden[1], also ebenso wie ihn Hell angibt.

Die in hübschen, glänzenden Blättchen krystallisierte Säure zeigte genau den von der Theorie geforderten Kaliverbrauch bei der Titration.

I. 0·9856 *g* Säure aus Arachisstearin verbrauchten 33·85 *cm³* Lauge vom Index 0·0791.

II. 2·5844 *g* Säure aus Arachisöl verbrauchten 30·15 *cm³* Lauge vom Index 0·1420.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Molekulargewicht	368·8	370·2	368·5

Außer in Arachis hypogaea ist die Lignocerinsäure noch in keiner anderen Pflanze mit Sicherheit nachgewiesen worden; dagegen wird ihr Vorkommen im Reisöl[2] vermutet.

Sie wurde außerdem von Schreiner und Shorey[3] im Torfboden aufgefunden.

Die erste Nachricht von der Säure stammt aber, wie wir schon erwähnt haben, von Hell und Hermanns, welche sie aus dem Paraffin des Buchenholzteers isoliert haben. Diese Forscher trennten das die Säure begleitende Paraffin, das nach ihnen in Petroläther auch in der Kälte außerordentlich löslich ist, von der ersteren ab. Sie erhielten so nach zweimaligem Umkrystallisieren des bei 69° C. schmelzenden Rohproduktes ein bei 77 bis 78° schmelzendes Präparat, das sich als schon im wesentlichen aus der Säure bestehend erwies.

Wir haben, von einem böhmischen Braunkohlenteerparaffin ausgehend, auch ohne Schwierigkeiten auf diese Weise ein krystallinisches Präparat vom Schmelzpunkt 79° erhalten, aber die Titrationen von Proben verschiedener Darstellungen

[1] Die letztere Steigerung des Schmelzpunktes, von 79·5 bis 80° C. auf 80 bis 80·5° C. erfordert sehr viele Mühe. Säure vom Schmelzpunkt 79° C. ist schon praktisch rein.

[2] Browne, Am. Soc. *25*, 948 (1903).

[3] Am. Soc. *32*, 1674 (1910).

ergaben, daß das Produkt noch im wesentlichen ein Gemisch neutraler Substanzen war, das im besten Falle 40% Säure (als $C_{24}H_{48}O_2$ gerechnet) enthielt.

Offenbar sind also die Paraffine (und Alkohole?), welche unser Ausgangsmaterial enthielt, schwerer löslich in Petroläther, als es jene waren, die das Material von Hell und Hermanns enthielt. Dagegen war unser Produkt nach einigen Krystallisationen farblos, so daß wir die Schwierigkeiten, welche unsere Vorgänger mit dem Entfärben ihrer Säure hatten, nicht kennen lernen mußten.

Wir haben in diesem Stadium der Versuche, nachdem durch Behandeln mit Petroläther verschiedener Siedepunkte keine wesentliche Anreicherung an Säure mehr zu erzielen war, das Präparat in viel siedendem Alkohol gelöst und nach Zusatz von überschüssiger Lithiumacetatlösung erkalten lassen. Die ausgeschiedene zähe Masse wurde nach dem Trocknen hart und konnte gepulvert werden. Nach 24stündigem Extrahieren mit Petroläther im Soxhletschen Apparat, wobei eine große Menge gallertig erstarrender neutraler Verunreinigungen abgeschieden wurde, haben wir das ungelöst gebliebene Lithiumsalz zersetzt.

Da es nach dem Resultate der Titration noch sehr unreine Säure lieferte, wurde diese wieder in das Lithiumsalz verwandelt, aber das sofort ausfallende Salz siedend heiß abfiltriert, wobei der größte Teil der noch vorhandenen Verunreinigungen, allerdings aber auch etwas Lithiumsalz, ins Filtrat ging. Das ungelöst gebliebene Lithiumsalz wurde mehrfach mit großen Mengen Alkohols ausgekocht und dann mit rauchender Salzsäure zersetzt. Die daraus erhaltene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig bei 80°. Der Mischungsschmelzpunkt mit der reinsten, aus Arachis hergestellten Säure lag bei 80 bis 80·5°. Trotzdem war, wie die Titration ergab, die Säure noch nicht rein. (Molekulargewicht gefunden: 406, berechnet: 368). Die Säure wurde daher nochmals in das Lithiumsalz verwandelt, und dieses so lange mit Petroläther ausgekocht, bis der letztere nichts mehr aufnahm. Die wieder isolierte und umkrystallisierte Säure schmolz bei 80 bis 80·5°.

0·7965 *g* verbrauchten 24·3 *cm*³ Lithionlauge vom Index 0·0888.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	369·1	368·4

Die Säure wurde nun nochmals dem geschilderten Reinigungsprozeß unterworfen. Dabei blieben Schmelzpunkt und Säurezahl unverändert.

0·7011 *g* verbrauchten 21·35 *cm*³ Lithionlauge vom Index 0·0888.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	369·8	368·4

Die so erhaltene Säure wurde nun als solche und in Form ihrer Salze mit der aus Arachis erhaltenen verglichen und vollkommene Identität konstatiert.

Zum Vergleiche der Säuren wurde auch der bereits beschriebene Lignocerinsäureäthylester dargestellt. Der mittels Thionylchlorid dargestellte Ester schmilzt solange er noch nicht ganz rein ist (wir gingen zu seiner Darstellung absichtlich von der unreinen Säure aus Paraffin aus), höher als der reine, aus Arachisölsäure dargestellte. Beim Umkrystallisieren aus bei 60 bis 70° siedendem Petroläther aber, wobei die schwerer löslichen Verunreinigungen zuerst krystallisieren, ging der Schmelzpunkt von 60·5 auf 56° herab und blieb dann konstant. Bei derselben Temperatur, also um einen Grad höher als in der Literatur[1] angegeben, fanden wir den Schmelzpunkt des Esters aus der aus Arachis hypogaea gewonnenen Säure. Die Äthoxylbestimmung lieferte keine besonders gut stimmenden Werte, da der Ester auch in Essigsäureanhydrid fast unlöslich ist; die treffliche Methode von Weishut[2] war zur Zeit, als wir diese Versuche anstellten (1911), noch nicht bekannt.

0·2006 *g* Substanz ergaben 0·1214 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	11·3	10·6

[1] Hell und Hermanns, Berl. Ber., *13*, 1715 (1880).

[2] M. *33*, 1165 (1912).

Abbau der Lignocerinsäure zu einer Säure mit 22 Kohlenstoffen.

Der Abbau der Lignocerinsäure wurde im wesentlichen nach der für derartige Zwecke geeignetsten Methode von Ponzio[1] durchgeführt. Darnach wird die betreffende Säure in ihr α-Bromderivat, dieses in das entsprechende Jodderivat verwandelt. Aus der jodierten Fettsäure wird die ungesättigte Säure, aus dieser die dihydroxylierte Säure gemacht, die bei weiterer Oxydation in Oxalsäure und die gegen die ursprüngliche Säure um zwei Kohlenstoffatome ärmere Fettsäure zerfällt.

Für die Lignocerinsäure waren also die nachfolgenden Zwischenstufen zu durchlaufen:

$C_{21}.H_{43}.CH_2-CH_2.COOH$ (Lignocerinsäure)
↓
$C_{21}H_{43}.CH_2-CHBrCOOH$
↓
$C_{21}H_{43}.CH_2-CHJCOOH$
↓
$C_{21}H_{43}.CH=CH-COOH$
↓
$C_{21}H_{43}.CH-OH-CH.OH-COOH$
↙ ↘
$C_{21}H_{43}COOH$ $COOH.COOH$

Wenn die Lignocerinsäure normale Struktur hätte, so müßte die resultierende Säure $C_{21}H_{43}COOH$ mit Behensäure identisch sein.

Darstellung der α-Bromlignocerinsäure.

Je 10 *g* trockener und fein gepulverter Lignocerinsäure wurden mit der nach der Gleichung

$$3\,C_{23}H_{47}COOH+P+11\,Br= \\ =3\,C_{23}H_{46}Br\,CO\,Br+HPO_3+5\,HBr$$

berechneten Menge trockenen, gereinigten, roten Phosphors gut

[1] Gaz. chim. ital., *34*, 2, 77 (1904); *35*, 2, 132, 569 (1905).

verrieben und unter Feuchtigkeitsabschluß langsam etwas mehr als die berechnete Menge trockenen Broms zutropfen gelassen. Die Reaktion ist anfangs sehr heftig, später muß sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden. Zu Beginn des Versuches machen sich an den Kolbenwandungen die schönen, leicht flüchtigen Krystalle des Säurebromids bemerkbar, die dann beim Übergange in das bromierte Bromid weniger flüchtig werden und herabschmelzen.

Nach sechsstündigem Erhitzen ist die Reaktion abgelaufen. Man gießt in Wasser, dem man zur Entfernung von überschüssigem Brom etwas schweflige Säure zugefügt hat, kocht zur Zerlegung des Säurebromids und schmilzt die als schweres Öl unter dem siedenden Wasser angesammelte bromierte Säure nochmals nach dem Erstarren und Abpressen mit reinem Wasser um. Zur vollständigen Reinigung der Säure wird sie nacheinander in das Lithium- und Magnesiumsalz verwandelt, wieder abgeschieden und mehrmals aus Petroläther und hierauf aus Eisessig umkrystallisiert, bis sie den konstanten Schmelzpunkt 68·5° zeigt.

Sie bildet dann weiße, glänzende Rhomboëderchen, die oftmals zu Zwillingen verwachsen sind.

0·3342 *g* lieferten 0·1420 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Br	18·0	17·9

Auch die Titration zeigte, daß die vorliegende Säure vollkommen rein war.

0·6053 *g* verbrauchten 15·6 cm^3 alkoholische Kalilauge vom Index 0·08755.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht..	443·2	447·5

Die Bromlignocerinsäure erwies sich gegen die weitere Einwirkung von Brom, auch bei mehrstündigem Digerieren im Sonnenlichte, als resistent.

ergaben, daß das Produkt noch im wesentlichen ein Gemisch neutraler Substanzen war, das im besten Falle 40% Säure (als $C_{24}H_{48}O_2$ gerechnet) enthielt.

Offenbar sind also die Paraffine (und Alkohole?), welche unser Ausgangsmaterial enthielt, schwerer löslich in Petroläther, als es jene waren, die das Material von Hell und Hermanns enthielt. Dagegen war unser Produkt nach einigen Krystallisationen farblos, so daß wir die Schwierigkeiten, welche unsere Vorgänger mit dem Entfärben ihrer Säure hatten, nicht kennen lernen mußten.

Wir haben in diesem Stadium der Versuche, nachdem durch Behandeln mit Petroläther verschiedener Siedepunkte keine wesentliche Anreicherung an Säure mehr zu erzielen war, das Präparat in viel siedendem Alkohol gelöst und nach Zusatz von überschüssiger Lithiumacetatlösung erkalten lassen. Die ausgeschiedene zähe Masse wurde nach dem Trocknen hart und konnte gepulvert werden. Nach 24stündigem Extrahieren mit Petroläther im Soxhletschen Apparat, wobei eine große Menge gallertig erstarrender neutraler Verunreinigungen abgeschieden wurde, haben wir das ungelöst gebliebene Lithiumsalz zersetzt.

Da es nach dem Resultate der Titration noch sehr unreine Säure lieferte, wurde diese wieder in das Lithiumsalz verwandelt, aber das sofort ausfallende Salz siedend heiß abfiltriert, wobei der größte Teil der noch vorhandenen Verunreinigungen, allerdings aber auch etwas Lithiumsalz, ins Filtrat ging. Das ungelöst gebliebene Lithiumsalz wurde mehrfach mit großen Mengen Alkohols ausgekocht und dann mit rauchender Salzsäure zersetzt. Die daraus erhaltene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig bei 80°. Der Mischungsschmelzpunkt mit der reinsten, aus Arachis hergestellten Säure lag bei 80 bis 80·5°. Trotzdem war, wie die Titration ergab, die Säure noch nicht rein. (Molekulargewicht gefunden: 406, berechnet: 368). Die Säure wurde daher nochmals in das Lithiumsalz verwandelt, und dieses so lange mit Petroläther ausgekocht, bis der letztere nichts mehr aufnahm. Die wieder isolierte und umkrystallisierte Säure schmolz bei 80 bis 80·5°.

0·7965 *g* verbrauchten 24·3 *cm*³ Lithionlauge vom Index 0·0888.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	369·1	368·4

Die Säure wurde nun nochmals dem geschilderten Reinigungsprozeß unterworfen. Dabei blieben Schmelzpunkt und Säurezahl unverändert.

0·7011 *g* verbrauchten 21·35 *cm*³ Lithionlauge vom Index 0·0888.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	369·8	368·4

Die so erhaltene Säure wurde nun als solche und in Form ihrer Salze mit der aus Arachis erhaltenen verglichen und vollkommene Identität konstatiert.

Zum Vergleiche der Säuren wurde auch der bereits beschriebene Lignocerinsäureäthylester dargestellt. Der mittels Thionylchlorid dargestellte Ester schmilzt solange er noch nicht ganz rein ist (wir gingen zu seiner Darstellung absichtlich von der unreinen Säure aus Paraffin aus), höher als der reine, aus Arachisölsäure dargestellte. Beim Umkrystallisieren aus bei 60 bis 70° siedendem Petroläther aber, wobei die schwerer löslichen Verunreinigungen zuerst krystallisieren, ging der Schmelzpunkt von 60·5 auf 56° herab und blieb dann konstant. Bei derselben Temperatur, also um einen Grad höher als in der Literatur[1] angegeben, fanden wir den Schmelzpunkt des Esters aus der aus Arachis hypogaea gewonnenen Säure. Die Äthoxylbestimmung lieferte keine besonders gut stimmenden Werte, da der Ester auch in Essigsäureanhydrid fast unlöslich ist; die treffliche Methode von Weishut[2] war zur Zeit, als wir diese Versuche anstellten (1911), noch nicht bekannt.

0·2006 *g* Substanz ergaben 0·1214 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	11·3	10·6

[1] Hell und Hermanns, Berl. Ber., *13*, 1715 (1880).

[2] M. *33*, 1165 (1912).

Abbau der Lignocerinsäure zu einer Säure mit 22 Kohlenstoffen.

Der Abbau der Lignocerinsäure wurde im wesentlichen nach der für derartige Zwecke geeignetsten Methode von Ponzio[1] durchgeführt. Darnach wird die betreffende Säure in ihr α-Bromderivat, dieses in das entsprechende Jodderivat verwandelt. Aus der jodierten Fettsäure wird die ungesättigte Säure, aus dieser die dihydroxylierte Säure gemacht, die bei weiterer Oxydation in Oxalsäure und die gegen die ursprüngliche Säure um zwei Kohlenstoffatome ärmere Fettsäure zerfällt.

Für die Lignocerinsäure waren also die nachfolgenden Zwischenstufen zu durchlaufen:

$$C_{21}.H_{43}.CH_2-CH_2.COOH \text{ (Lignocerinsäure)}$$
$$\downarrow$$
$$C_{21}H_{43}.CH_2-CHBrCOOH$$
$$\downarrow$$
$$C_{21}H_{43}.CH_2-CHJCOOH$$
$$\downarrow$$
$$C_{21}H_{43}.CH=CH-COOH$$
$$\downarrow$$
$$C_{21}H_{43}.CH-OH-CH.OH-COOH$$
$$\swarrow \qquad \searrow$$
$$C_{21}H_{43}COOH \qquad COOH.COOH$$

Wenn die Lignocerinsäure normale Struktur hätte, so müßte die resultierende Säure $C_{21}H_{43}COOH$ mit Behensäure identisch sein.

Darstellung der α-Bromlignocerinsäure.

Je 10 *g* trockener und fein gepulverter Lignocerinsäure wurden mit der nach der Gleichung

$$3\,C_{23}H_{47}COOH+P+11\,Br=$$
$$=3\,C_{23}H_{46}Br\,CO\,Br+HPO_3+5\,HBr$$

berechneten Menge trockenen, gereinigten, roten Phosphors gut

[1] Gaz. chim. ital., *34*, 2, 77 (1904); *35*, 2, 132, 569 (1905).

verrieben und unter Feuchtigkeitsabschluß langsam etwas mehr als die berechnete Menge trockenen Broms zutropfen gelassen. Die Reaktion ist anfangs sehr heftig, später muß sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden. Zu Beginn des Versuches machen sich an den Kolbenwandungen die schönen, leicht flüchtigen Krystalle des Säurebromids bemerkbar, die dann beim Übergange in das bromierte Bromid weniger flüchtig werden und herabschmelzen.

Nach sechsstündigem Erhitzen ist die Reaktion abgelaufen. Man gießt in Wasser, dem man zur Entfernung von überschüssigem Brom etwas schweflige Säure zugefügt hat, kocht zur Zerlegung des Säurebromids und schmilzt die als schweres Öl unter dem siedenden Wasser angesammelte bromierte Säure nochmals nach dem Erstarren und Abpressen mit reinem Wasser um. Zur vollständigen Reinigung der Säure wird sie nacheinander in das Lithium- und Magnesiumsalz verwandelt, wieder abgeschieden und mehrmals aus Petroläther und hierauf aus Eisessig umkrystallisiert, bis sie den konstanten Schmelzpunkt 68·5° zeigt.

Sie bildet dann weiße, glänzende Rhomboëderchen, die oftmals zu Zwillingen verwachsen sind.

0·3342 *g* lieferten 0·1420 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Br.....	18·0	17·9

Auch die Titration zeigte, daß die vorliegende Säure vollkommen rein war.

0·6053 *g* verbrauchten 15·6 cm^3 alkoholische Kalilauge vom Index 0·08755.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht..	443·2	447·5

Die Bromlignocerinsäure erwies sich gegen die weitere Einwirkung von Brom, auch bei mehrstündigem Digerieren im Sonnenlichte, als resistent.

Wie die nicht substituierten Säuren zeigen die α-Bromfettsäuren regelmäßiges Ansteigen des Schmelzpunktes mit zunehmendem Molekulargewicht.

Auch hier fällt die α-Bromlignocerinsäure aus der Reihe heraus:

	Schmelzpunkt
α-Brompalmitinsäure	51·5 bis 52°,
α-Bromstearinsäure	60°,
α-Bromaracharinsäure	62 bis 64°,
α-Brombehensäure	70°,
α-Bromlignocerinsäure	68·5°.

Bei der Titration verhielt sich die Bromlignocerinsäure ganz normal, insofern, als beim weiteren Kochen mit einem kleinen Überschusse alkoholischer Lauge keine weitere Entfärbung des Phenolphtaleins eintritt, wie sie infolge von Bromabspaltung, bei der Brommontansäure konstatiert wurde.[1]

Das Bromatom sitzt überhaupt recht fest, so daß die Methode von Baczewski[2], welcher durch 5stündiges Kochen der α-Bromarachinsäure mit zwei Molekülen Natriumäthylat und absolutem Alkohol diese vollständig in α-Äthoxyarachinsäure verwandeln konnte, wiederholt angewendet werden mußte, wenn ein halogenfreies Produkt erhalten werden sollte.

Die

α-Äthoxylignocerinsäure

wurde auf diese Art, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in Form feiner weißer Nädelchen erhalten, die bei 61 bis 62° schmelzen und von den organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

0·2314 *g* gaben 0·1296 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
C_2H_5O	10·8	10·9

[1] Siehe die gleichzeitige Mitteilung von H. Meyer und Brod, diese Monatshefte, *34* (1913).

[2] M. *17*, 537 (1896).

α-Bromlignocerinsäuremethylester.

Mittels Thionylchlorid erhalten und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Weiße Kryställchen vom Schmelzpunkt 46 bis 47°.

Die Methoxylbestimmung führte erst zu richtigen Werten, als Phenol als Lösungsmittel zugesetzt wurde.

0·3206 *g* gaben 0·1627 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	6·7	6·7

α-Jodlignocerinsäure.

Die in Alkohol gelöste Bromlignocerinsäure wurde mit der halben Gewichtsmenge Jodkalium, das in wässrigem Alkohol gelöst worden war, 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.

Die gelbliche Flüssigkeit wurde in Wasser eingegossen, angesäuert und ausgekocht, bis die entstandene jodhaltige Säure klar zusammengeschmolzen und alles Salz herausgewaschen war. Dann wurde mehrmals aus Eisessig und Petroläther umkrystallisiert. So wurden schließlich konstant bei 74° schmelzende, kleine, farblose Prismen erhalten, welche bei der Analyse genau stimmende Zahlenwerte lieferten.

0·5216 *g* gaben 0·2437 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
J	25·3	25·7

1·0837 *g* verbrauchen 26·5 cm^3 Lauge vom Index 0·0828.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht ...	493·9	494·5

α-Oxylignocerinsäure.

Diese Säure entstand entgegen unseren Wünschen, bei all unseren Versuchen Jodwasserstoffsäure aus der Jodlignocerinsäure abzuspalten, als Hauptprodukt.

Die jodierte Säure wurde mit der gleichen Menge Kaliumhydroxyd, das in der doppelten Menge Alkohol gelöst war, 6 Stunden lang gekocht.

Finkelstein[1] empfiehlt für ähnliche Zwecke die Anwendung von Aceton als Lösungsmittel: in unserem Falle bietet indes dieses Reagens keinerlei Vorteil.

Das Reaktionsprodukt wurde in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingegossen und erhitzt, bis sich an der Oberfläche eine klare, bräunliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche abgeschieden hatte. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse abgepreßt, gepulvert, gewaschen und getrocknet und schließlich mit bei 20 bis 50° siedendem Petroläther extrahiert. Der Rückstand wurde aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert, bis er den konstanten Schmelzpunkt 92° besaß. Weiße, schöne Kryställchen, die der Titration nach reine Oxysäure sind.

0·6748 *g* verbrauchten 22 *cm*³ Lauge vom Index 0·07865.

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{48}O_3$
Molekulargewicht	390·0	385

In den niedrig siedenden Petroläther mußte die

Ungesättigte Säure $C_{21}H_{43}CH = CHCOOH$

gegangen sein. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels blieb sie als farbloser Syrup zurück, der bald erstarrte und nach dem Umkrystallisieren bei 59° schmolz.

Farblose Krystallmasse.

0·6865 *g* verbrauchten zur Neutralisation 21·1 *cm*³ Lauge vom Index 0·0874.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	372·2	366·5

[1] Berl. Ber., *43*, 1528 (1910).

Abbau der ungesättigten Säure $C_{24}H_{46}O_2$ zur Säure $C_{22}H_{44}O_2$.

Die Überführung der ungesättigten Säure in die dihydroxylierte Säure und deren weitere Oxydation boten ziemliche Schwierigkeiten.

Nach vielen Versuchen, die uns eine Menge Material kosteten, sind wir dahin gelangt, den Abbau in einer Operation auszuführen. Es wird sich nicht empfehlen, von der folgenden Vorschrift abzuweichen, weil man sonst als Hauptreaktionsprodukt neutral reagierende Substanzen an Stelle der gesuchten Säure erhält. Die ungesättigte Säure wird in etwas überschüssiger Kalilauge gelöst und nach dem Erkalten die doppelte Menge 2prozentiger Permanganatlösung langsam eingerührt. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wird zwei Stunden lang auf 80° erwärmt. Man läßt erkalten, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und löst den Braunstein durch Zusatz von Bisulfit.

Die abgeschiedenen weißen Flocken werden mit Lithiumacetat umgesetzt und das entstandene Lithiumsalz mit Petroläther extrahiert. Es ist, wie wir dabei beobachtet haben, beim andauernden Erhitzen in diesem Reagens nicht unbeträchtlich löslich. Man darf daher nicht allzulange extrahieren, sondern muß, wenn der Extrakt merkliche Mengen Asche zu hinterlassen beginnt, aufhören und zur weiteren Reinigung das Lithiumsalz mit Thionylchlorid kochen. Dadurch wird die Säure als Chlorid zur Lösung gebracht, während die noch vorhandenen Verunreinigungen verharzen und beim nachfolgenden Kochen mit Methylalkohol unlöslich zurückbleiben.

Der Ester wird wieder verseift und mit der abgeschiedenen Säure wieder die ganze Folge der angeführten Reinigungen vorgenommen.

So wurde schließlich eine Säure erhalten, die aus Eisessig oder Petroläther in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert. Schmelzpunkt 75°.

I. 0·4110 *g* verbrauchten 27·3 *cm*³ Lauge vom Index 0·04377.

II. 0·6496 *g* von einer andern Darstellung verbrauchten 21·4 *cm*³ Lauge vom Index 0·08862.

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{43}COOH$
	I.	II.	
Molekulargewicht.....	344·0	342·6	340·4

Da die Reinigung dieser Säure so viele Schwierigkeit bereitete und die Ausbeute infolgedessen nicht befriedigend war, haben wir noch andere Methoden zu ihrer Darstellung versucht. Die Oxydation mit Salpetersäure führte nicht zum Ziele. Dagegen gelang es, die Doppelbindung mittels Ozon zu lösen.

Zu diesem Behufe wurde die ungesättigte Säure in getrocknetem Chloroform gelöst und $1^1/_2$ Stunden lang ozonhaltiger Sauerstoff hindurchgeleitet, bis beim Einleiten des Ozons keine weißen Nebel mehr auftraten.

Es wurde in Eiswasser gegossen und nach längerem Stehen das Chloroform abgetrieben. Im Wasser blieben Tröpfchen zurück, die bald erstarrten und eine Substanz von Aldehydcharakter und vom Schmelzpunkt 54 bis 55° bildeten.

Dieses Zwischenprodukt wurde in der beschriebenen Weise mit 2prozentiger Permanganatlösung weiteroxydiert und lieferte nun leicht die weiter oben beschriebene Säure. Diese Substanz, die, wie wir zeigen werden, mit Behensäure nicht identisch ist, soll

Isobehensäure

genannt werden.

Über die Eigenschaften der Säure selbst sind schon weiter oben Angaben gemacht worden.

Das Lithiumsalz ist in Alkohol schwer löslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Das zu Vergleichszwecken dargestellte Lithiumsalz der Behensäure schmilzt bei 192 bis 196°.

Der Isobehensäuremethylester schmilzt, aus Methylalkohol bis zur Konstanz umkrystallisiert, bei 54°. Er bildet weiße, schimmernde Blättchen.

0·1604 *g* gaben, unter Zusatz von Phenol entalkyliert, 0·1079 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	8·9	8·8

Den Schmelzpunkt des Behensäuremethylester haben wir bei 55° gefunden.[1]

Die Kurve der Mischungsschmelzpunkte des Behen- und des Isobehensäureesters zeigt deutliche Depression, wie aus folgender Tabelle I und aus Fig. 1 hervorgeht.

Tabelle I.

Schmelzpunkte von Gemischen der Methylester der Behen- und Isobehensäure.

Behensäure-methylester	Isobehensäure-methylester	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
0	100	54
4·9	95·1	53 bis 54
8·0	92·0	52·5
11·0	89·0	53
18·3	81·7	53
23·9	76·1	53
37·0	63·0	53·5
52·8	47·2	53·5
65·9	34·1	53·5
78·6	21·4	53·8
90·0	10·0	54·0
94·2	5·8	54·0
100	0	55

Die Schmelzpunkte der Gemische waren alle unscharf, es trat stets vor der Meniskusbildung Sintern und Erweichen auf.

[1] Siehe p. 1128.

Der Vollständigkeit halber wurde auch noch eine Mischschmelzpunktskurve der freien Säuren aufgenommen; natürlich waren auch hier sehr merkliche Depressionen zu konstatieren.

Kurve der Mischungsschmelzpunkte des Behensäuremethylesters F. P. 55° und des synthetischen Esters F. P. 54° (Isobehensäuremethylesters).

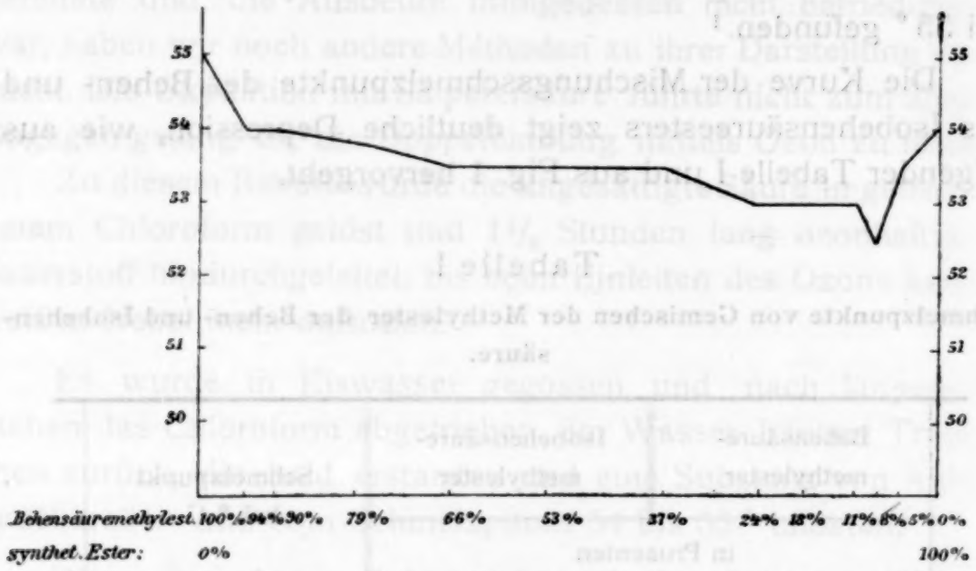


Fig. 1.

Tabelle II.

Schmelzpunkte von Gemischen der Behen- und Isobehensäure.

Behensäure	Isobehensäure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
0	100	75·0
9·0	91·0	75·0
17·6	82·4	74·5
30·1	69·9	76·5
67·0	33·0	76·5
80·9	19·1	78·5
100·0	0	84

Darstellung der Behensäure.

Zur Darstellung der großen Mengen von Behensäure, welche wir für unsere Versuche benötigten, sind wir von der Erucasäure ausgegangen, die uns durch die Freundlichkeit der

Farbwerke Meister, Lucius und Brüning in Höchst in reichlicher Menge zur Verfügung stand.

Die Reduktion der Erucasäure haben wir nach der Methode von Sabatier und Senderens, und zwar ungefähr in der Ausführungsform nach Erdmann und Bedford[1] vorgenommen.

Geschmolzene Erucasäure wurde im Wasserstoffstrome langsam über auf 200 bis 210° erhitzten Nickelbimsstein fließen

Kurve der Mischungsschmelzpunkte der Behensäure F. P. 84° und der synthetisch hergestellten Säure mit 22 Kohlenstoffatomen (Isobehensäure) F. P. 75°.

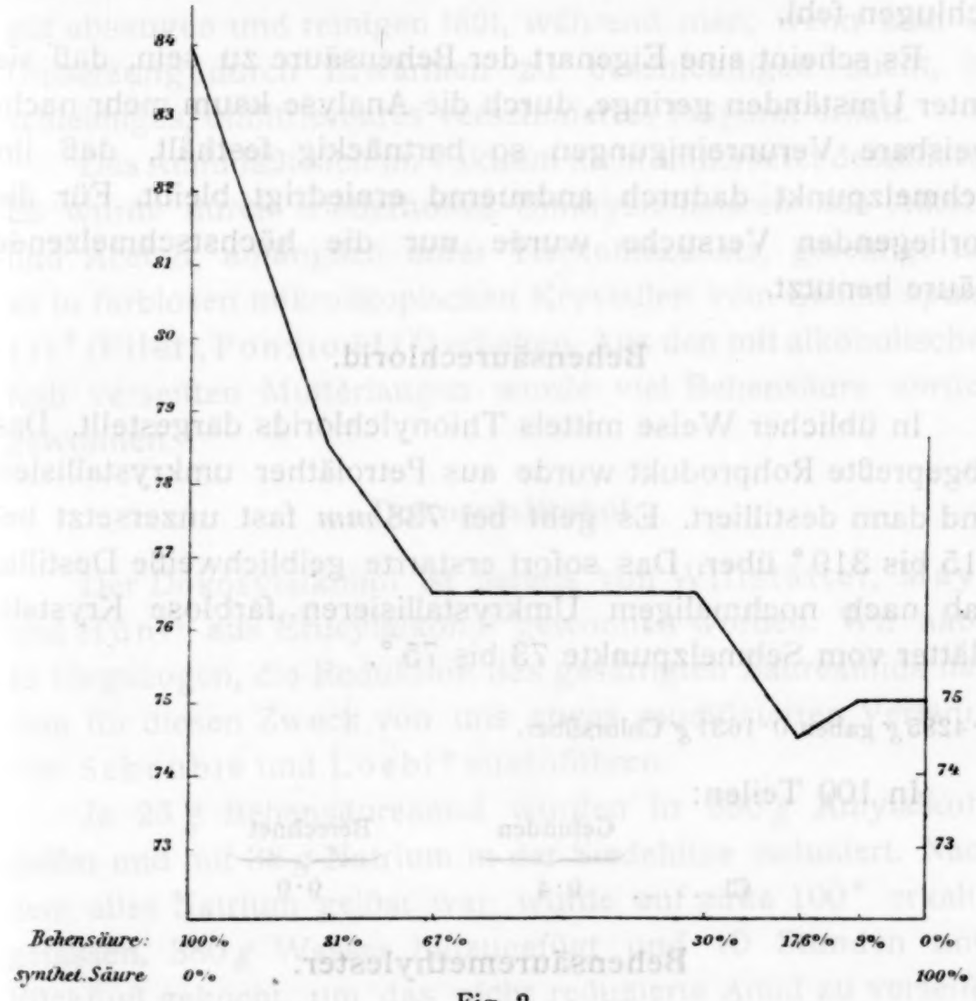


Fig. 2.

gelassen. Die Reaktion wurde so geleitet, daß je 25 *g* Säure 8 bis 10 Stunden lang mit dem Katalysator in Berührung blieben. Dann wurde die reduzierte Säure zwei- bis dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. War die Erucasäure rein gewesen und hatte man einen wirksamen Katalysator benutzt, so war

[1] Berl. Ber., *42*, 1324 (1909).

auch schon recht reine Behensäure vom Schmelzpunkte 82 bis 84° entstanden; hatte der Katalysator aber schon einige Zeit funktioniert (vier bis fünf Tage) oder war die Erucasäure nicht genügend rein, so wurde eine Behensäure erhalten, deren Schmelzpunkt oftmals sogar unter 75° lag. Aus solcher niedrig schmelzender Säure gelingt es auch durch mehrfach wiederholte Reduktion nicht, zu der hochschmelzenden Säure zu gelangen. Auch Fraktionieren der Lithiumsalze und die andern in solchen Fällen anwendbaren Reinigungsversuche schlugen fehl.

Es scheint eine Eigenart der Behensäure zu sein, daß sie unter Umständen geringe, durch die Analyse kaum mehr nachweisbare Verunreinigungen so hartnäckig festhält, daß ihr Schmelzpunkt dadurch andauernd erniedrigt bleibt. Für die vorliegenden Versuche wurde nur die höchstschmelzende Säure benutzt.

Behensäurechlorid.

In üblicher Weise mittels Thionylchlorids dargestellt. Das abgepreßte Rohprodukt wurde aus Petroläther umkrystallisiert und dann destilliert. Es geht bei 738 *mm* fast unzersetzt bei 315 bis 319° über. Das sofort erstarrte gelblichweiße Destillat gab nach nochmaligem Umkrystallisieren farblose Krystallblätter vom Schmelzpunkte 73 bis 75°.

0·4285 *g* gaben 0·1631 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	9·4	9·9

Behensäuremethylester.

Aus dem Säurechlorid mit Methylalkohol durch längeres Kochen. Perlmutterglänzende Schuppen vom Schmelzpunkte 55°.

0·2782 *g* gaben 0·1831 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O.....	8·7	8·8

Behensäureamid.

Zur Darstellung dieses Derivates aus dem Chlorid muß farbloses Thionylchlorid verwendet werden, weil sonst ein bräunlich gefärbtes Amid entsteht, das sich nicht reinigen läßt.

Am besten bewährt sich das durch langsame Destillation über Leinöl gereinigte Reagens. Man läßt das geschmolzene Behensäurechlorid unter Rühren in gekühltes, konzentriertes Ammoniak einlaufen und läßt noch zwei Tage lang unter Rühren in der Kälte stehen. Man erhält so ein Produkt, das sich gut absaugen und reinigen läßt, während man, wenn man die Umsetzung durch Erwärmen zu beschleunigen sucht, ein schleimiges, unfiltrierbares verschmiertes Präparat erhält.

Das Amid läßt sich im Vakuum nicht unzersetzt destillieren. Es wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton, anfänglich unter Tierkohlezusatz, gereinigt und so in farblosen mikroskopischen Krystallen vom Schmelzpunkt 111° (Fileti, Ponzio 111°) erhalten. Aus den mit alkoholischem Kali verseiften Mutterlaugen wurde viel Behensäure zurückgewonnen.

Dokosylalkohol.

Der Dokosylalkohol ist bereits von Willstätter, Mayer und Hüni[1] aus Erucylalkohol gewonnen worden. Wir haben es vorgezogen, die Reduktion des gesättigten Säureamids nach dem für diesen Zweck von uns etwas modifizierten Verfahren von Scheuble und Loebl[2] auszuführen.

Je 25 *g* Behensäureamid wurden in 380 *g* Amylalkohol gelöst und mit 38 *g* Natrium in der Siedehitze reduziert. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde auf zirka 100° erkalten gelassen, 380 *g* Wasser hinzugefügt und 10 Stunden unter Rückfluß gekocht, um das nicht reduzierte Amid zu verseifen.

Nun wurde eine konzentrierte wässerige Lösung von 200 *g* Bariumchlorid hinzugesetzt, eine Stunde lang weiter gekocht und dann noch eine Stunde lang energisch gerührt. Nunmehr wurde filtriert, das Filtrat, das aus zwei Schichten, einer

[1] A., *378*, 101 (1911).

[2] M., 1904, p. 346.

wässerigen, die nur anorganische Salze enthält und der amylalkoholischen, in der der gesuchte Dokosylalkohol sich befindet, besteht, in den Scheidetrichter gebracht und der wässerige Anteil abgetrennt.

Nunmehr wurde der Amylalkohol zum Teil durch Abdestillieren, der Rest mittels Wasserdampfes entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und konzentriert. Es resultierte ein Produkt, das neben dem Alkohol noch mehr oder weniger große Mengen Behensäure enthielt. Man dampft deshalb mit alkoholischer Kalilauge ein, deren Menge man so bemißt, als ob das ganze Gemisch aus Behensäure bestände. Der Rückstand wird mit ausgeglühtem Sand verrieben und mit warmem Petroläther extrahiert. Der aus dem Petroläther erhaltene Dokosylalkohol wird mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Er ist nunmehr ganz rein und zeigt den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 71°.

Die Ausbeute war nicht besonders gut und wurde auch nicht besser, als wir mit besonderer Sorgfalt gereinigten Amylalkohol verwendeten. Dagegen wurde sie auf das Doppelte erhöht, als wir entgegen den Angaben Scheubles und Loebls, nach denen eine weitere Erhöhung der Natriummenge bei diesen Reduktionen keinen Vorteil bringen soll, das Zehnfache der theoretisch erforderlichen Natriummenge (und natürlich auch von den weiter zugefügten Reagenzien die entsprechend vergrößerten Quantitäten) verwendeten. Eine noch weitere Vermehrung der Natriummenge hatte keinen Erfolg mehr.

Dokosyljodid.

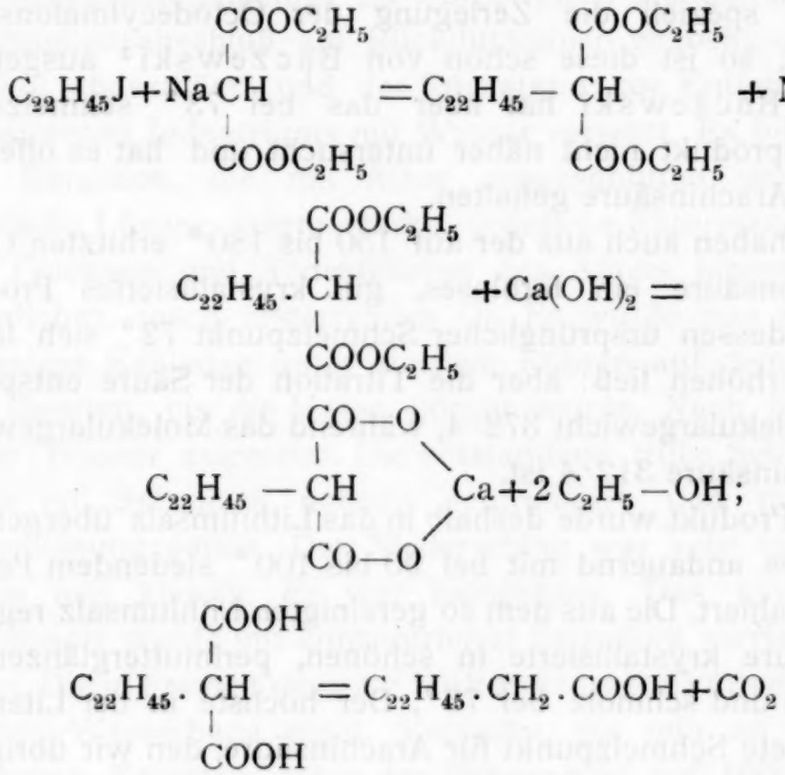
Der Dokosylalkohol wurde in Eisessig gelöst und mit der achtfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1·7) und ein Fünftel des Gewichtes an gereinigtem roten Phosphor 6 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, filtriert, mit schwefliger Säure und Wasser gewaschen, getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Das so hergestellte Dokosyljodid bildet schöne, farblose Schuppen vom Schmelzpunkte 46° und ist ganz rein.

0·2984 *g* gaben 0·1586 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
J.....	28·7	29·1

Dieses Dokosyljodid sollte das eigentliche Ausgangsmaterial zur Synthese der Tetrakosansäure bilden, die nach der Malonsäureestermethode nach dem Schema



ausführbar sein mußte.

Um uns auf diese Reaktion einzuüben, die wir mit unserem kostbaren Material erst nach Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen ausführen wollten, haben wir zunächst die Arachinsäuresynthese, welche schon von Schweizer[1] mittels Acetessigesters und Oktodecyljodids ausgeführt worden ist, mittels des Malonsäureesters ausgeführt.

Von dabei gemachten Beobachtungen sei nur angeführt, daß das Oktodecyljodid in reiner Form bei 34° schmilzt. Ferner,

[1] Arch. Pharm. (3), 753, 1884.

daß die Abspaltung des einen Moleküls Kohlendioxyd aus den hochmolekularen Malonsäuren durchaus kein glatt verlaufender Prozeß ist, daß vielmehr die bei dieser Reaktion entstehenden Monocarbonsäuren infolge der erforderlichen relativ hohen Temperatur selbst zum Teile verändert werden und dabei Substanzen von Ketoncharakter bilden.

Näheres darüber ist in der gleichzeitig enthaltenen Mitteilung von Hans Meyer und Brod enthalten, und einiges wird noch weiter unten besprochen werden.

Was speziell die Zerlegung der Octodecylmalonsäure anbelangt, so ist diese schon von Baczewski[1] ausgeführt worden. Baczewski hat aber das bei 73° schmelzende Reaktionsprodukt nicht näher untersucht und hat es offenbar für reine Arachinsäure gehalten.

Wir haben auch aus der auf 150 bis 180° erhitzten Octodecylmalonsäure ein farbloses, gut krystallisiertes Produkt erhalten, dessen ursprünglicher Schmelzpunkt 72° sich leicht auf 73° erhöhen ließ: aber die Titration der Säure entsprach einem Molekulargewicht 372·4, während das Molekulargewicht der Arachinsäure 312·4 ist.

Das Produkt wurde deshalb in das Lithiumsalz übergeführt und dieses andauernd mit bei 90 bis 100° siedendem Petroläther extrahiert. Die aus dem so gereinigten Lithiumsalz regenerierte Säure krystallisierte in schönen, perlmutterglänzenden Schuppen und schmolz bei 76°. Der höchste in der Literatur verzeichnete Schmelzpunkt für Arachinsäure, den wir übrigens nie erreicht haben, ist 77°.

0·8526 *g* dieser Säure verbrauchten 32·35 *cm*³ Lauge vom Index 0·08367.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	314·9	312·4

Es lag also jetzt reine Arachinsäure vor. Mit einer aus Nephelium lappaceum gewonnenen Säure gab die Substanz in keinerlei Mischungsverhältnis eine Schmelzpunktsdepression.

[1] M. *17*, 544 (1896).

Auf Grund unserer Erfahrungen mit der Synthese der Arachinsäure haben wir uns an die

Synthese der normalen Tetrakosansäure

gemacht.

0·53 *g* Natrium wurden in 15 *g* absoluten Alkohols gelöst und zur erkalteten Lösung 3·68 *g* Malonsäureester und 10 *g* Dokosyljodid hinzugefügt. Es wurde nun 3 Stunden lang unter Feuchtigkeitsabschluß am Rückflußkühler gekocht, dann der Alkohol abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung des entstandenen Jodnatriums mit Wasser versetzt. Es bildete sich eine Emulsion, die mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung zeigte starke, grünliche Fluoreszenz. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein bräunliches, rasch erstarrendes Öl. Es wurde nun mit überschüssiger Kalilauge unter starkem Rühren auf dem Wasserbade digeriert, bis die Masse körnig wurde. Nach 3 Stunden wurde Wasser zugesetzt. Die entstandene trübe Seifenlösung wurde mit Salzsäure nahezu neutralisiert und mit Chlorcalciumlösung gefällt. Der Niederschlag war sehr voluminös, farblos und klebrig. Er war halogenfrei. Das gewaschene Calciumsalz wurde mit konzentrierter Salzsäure verrieben und erhitzt. Die in Freiheit gesetzte Dokosylmalonsäure schmilzt auf dem Wasserbade nicht. Versuche, sie rein zu erhalten, scheiterten. Es wurde daher das Rohprodukt auf 160 bis 180° erhitzt, so lange Kohlendioxydabspaltung bemerkbar war. Das braun gefärbte Reaktionsprodukt wurde nun verestert, der Ester fünfmal aus Methylalkohol umkrystallisiert und da er noch immer unscharf zwischen 57 und 62° schmolz, durch alkoholisches Kali verseift und das Lithiumsalz dargestellt. Das Lithiumsalz wurde nun zunächst mit bei 90 bis 100° siedendem Petroläther extrahiert. Da aber dieser merkliche Mengen des Salzes mit auflöste, wurde die Extraktion mit niedriger, zwischen 60 und 80° siedendem Petroläther fortgesetzt, bis fast nichts mehr in Lösung ging. Die aus dem Lithiumsalze in Freiheit gesetzte Säure wurde wiederholt aus Eisessig und Petroläther umkrystallisiert, bis ihr Schmelzpunkt bei 85·5 bis 86° konstant

blieb. Die nunmehr reine Tetrakosansäure bildet aus Eisessig schöne, perlmutterglänzende Blättchen.

1·0628 *g* verbrauchten 36·1 *cm*³ Lauge vom Index 0·0794.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	370·7	368·5

Die Säure wurde nun nochmals verestert, der Ester dreimal umkrystallisiert und wieder verseift. Die regenerierte Säure schmolz wieder bei 85·5 bis 86°.

0·8392 *g* verbrauchten 41·1 *cm*³ Lauge vom Index 0·0552.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	369·9	368·5

Die Synthese der Säure wurde noch zweimal ausgeführt. In beiden Fällen war, wie auch das erste Mal, die Ausbeute nicht befriedigend.

Das durch die Extraktion mit Petroläther erhaltene Nebenprodukt wurde, um einen ungefähren Anhaltspunkt für seine Zusammensetzung zu erlangen, verbrannt.

0·1474 *g* gaben 0·4398 *g* Kohlendioxyd und 0·1839 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden
C	81·4
H	13·9

Ein Keton $C_{47}H_{94}O$ würde 83·6% Kohlenstoff und 14·0% Wasserstoff haben. Wahrscheinlich bildet dieses Keton die Hauptmenge des untersuchten Präparates. Wir konnten allerdings mit verschiedenen Ketonreagentien keine Derivate erhalten; es besagt das aber bei einem so hochmolekularen Produkte nicht viel.

Um die neue Säure näher zu charakterisieren und um sie genauer mit der Lignocerinsäure vergleichen zu können, haben wir noch einige ihrer Derivate dargestellt.

Tetrakosansäuremethylester.

Glänzende, weiße Schüppchen vom Schmelzpunkte 59·5 bis 60°.

0·2429 *g* gaben 0·1476 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	8·0	8·1

Der Lignocerinsäuremethylester schmilzt bei 57 bis 57·5°.

Die nachfolgende Tabelle zeigt das Resultat der Ausführung der

Mischungsschmelzpunkte von Tetrakosansäuremethylester und Lignocerinsäuremethylester.

Tabelle III.

Tetrakosansäure-methylester	Lignocerinsäure-methylester	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	59·5—60
84·4	15·6	57 —58·5
77	23	57 —58·5
63·8	36·2	57 —58
57·5	42·5	57 —57·5
50·8	49·2	57 —57·5
41·4	58·6	57 —57·5
33·3	66·7	56·5—57·5
26·4	73·6	56·5—57·5
16·9	83·1	56 —57
11·3	88·7	56 —57·5
6·5	93·5	56·5—57·5
0	100	57 —57·5

Kurve der Mischungsschmelzpunkte der normalen Tetrakosansäure (F. P. 86°) und der Lignocerinsäure (F. P. 80°).

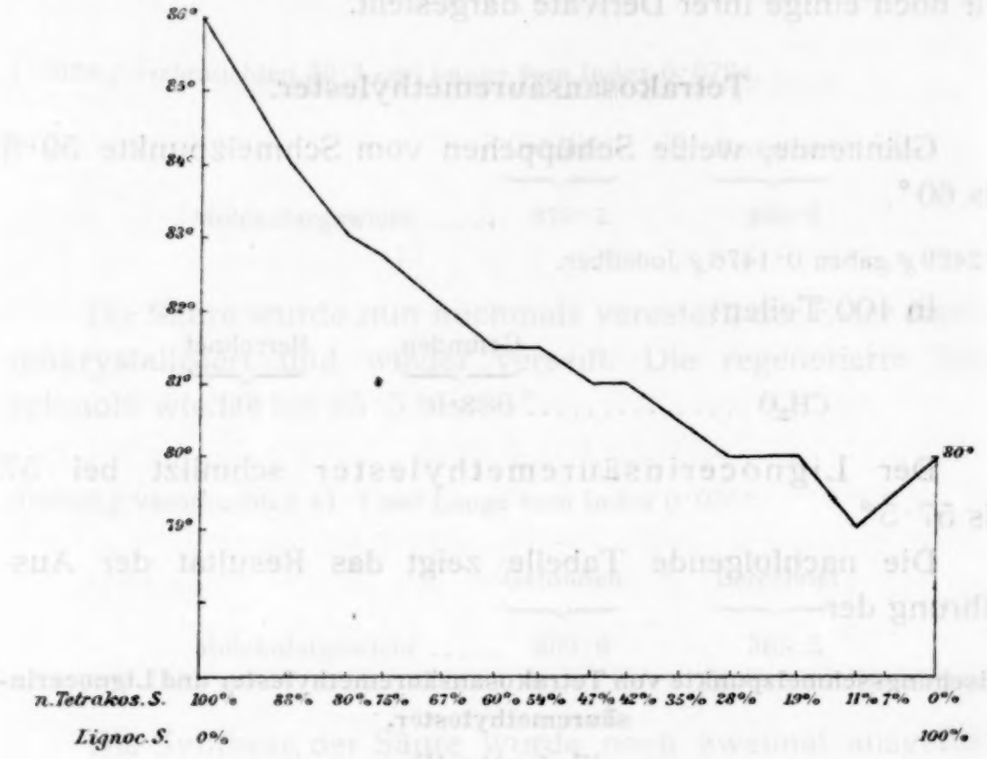


Fig. 3.

Kurve der Mischungsschmelzpunkte des Methylesters der normalen Tetrakosansäure (F. P. 60°) und des Lignocerinsäuremethylesters (F. P. 57·5°).

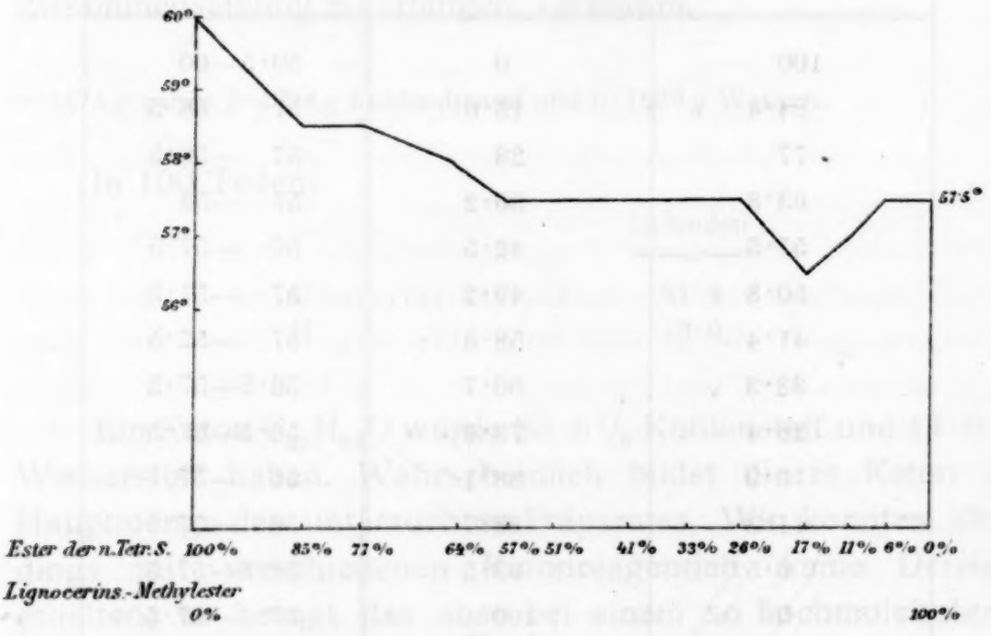


Fig. 4.

Anschließend sei gleich die Übersicht über die

Mischungsschmelzpunkte von Tetrakosansäure und Lignocerinsäure

Tabelle IV.

Tetrakosansäure	Lignocerinsäure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	85·5—86
87·7	12·3	83 —84
80	20	82 —83
74·9	25·1	82 —82·8
67·4	32·6	81 —82
60·5	39·5	80·5—81·5
54·4	45·6	80·5—81·5
47·3	52·7	80 —81
41·9	58·1	79·5—81
34·8	65·2	79 —80·5
28·1	71·9	79 —80
19·3	80·7	79 —80
10·8	89·2	78·5—79
7·3	92·7	78·8—79
0	100	79·5—80

mitgeteilt.

Auch die

Lithiumsalze

der beiden Säuren sind verschieden; das Salz der normalen Säure schmilzt zwischen 210 bis 218° unter Braunfärbung, das Lignocerinsäuresalz ebenfalls unter Braunfärbung bei 189 bis 194°.

α-Bromtetrakosansäure.

Das in der üblichen Weise dargestellte Derivat wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Weißes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 73·5°.

0·2172 *g* verbrauchten 11·1 *cm*³ Lauge vom Index 0·0434.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	450·8	447·4

Tabelle V.

Mischungsschmelzpunkte von α-Bromtetrakosansäure und α-Bromlignocerinsäure.

α-Bromtetrakosansäure	α-Bromlignocerinsäure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	73·5
85·5	14·5	71·5—72
76·8	23·2	70·5—71
65·6	34·4	69·5—70
54·8	45·2	69 —69·5
44·7	55·3	68 —68·5
33·5	66·5	67·5—68
24·9	75·1	67·5—68
19·6	80·4	67 —67·5
14·1	85·9	67 —67·5
8·8	91·2	67 —67·3
4·2	95·8	67 —67·5
0	100	68·5

α-Bromtetrakosansäuremethylester.

Mittels Thionylchlorids dargestellt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol. Glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 57 °.

0·1185 *g* gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zusatz von Phenol 0·0596 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	6·6	6·7

Auch von diesem Ester und dem entsprechenden Ester der Bromlignocerinsäure wurde ein Mischungsschmelzpunkt gemacht. Der α-Bromlignocerinsäureester schmilzt, wie weiter oben mitgeteilt wurde, bei 47°. Das Gemisch von zirka 80% dieses Esters mit zirka 20% des Bromtetrakosansäureesters schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 45·5°.

Schließlich seien noch die Mischungsschmelzpunktdaten für Gemische von Lignocerinsäure einerseits und Palmitinsäure, beziehungsweise Stearinsäure und Arachinsäure andrerseits mitgeteilt.

Tabelle VI.

Schmelzpunkte von Gemischen der Lignocerinsäure und Arachinsäure.

Lignocerinsäure	Arachinsäure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	79·5—80
90·9	9·1	75·5—76
83	17	73 —73·5
76·5	23·5	72 —72·5
70	30	70·5—71·5
64·6	35·4	69 —70
59·2	40·8	68·5—70
50	50	68 —69
45·2	54·8	67·5—68·5
40·6	59·4	67 —68
35·1	64·9	67 —68
30·5	69·5	67·5—68·5
25·3	74·7	68 —68·5
17·9	82·1	68·5—69
10·1	89·9	70·5—71
0	100	75

Kurve der Mischungsschmelzpunkte der normalen α-Bromtetrakosansäure (F. P. 73·5°) und der α-Bromlignocerinsäure (F. P. 68·5°).

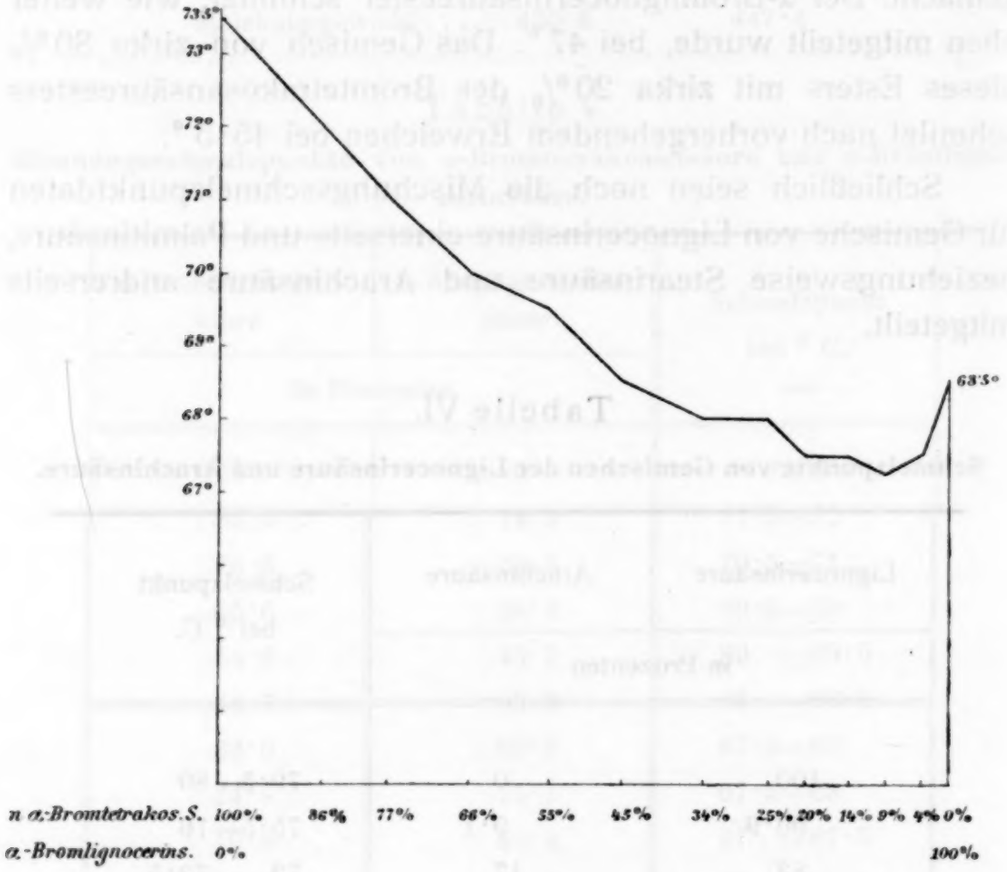


Fig. 5.

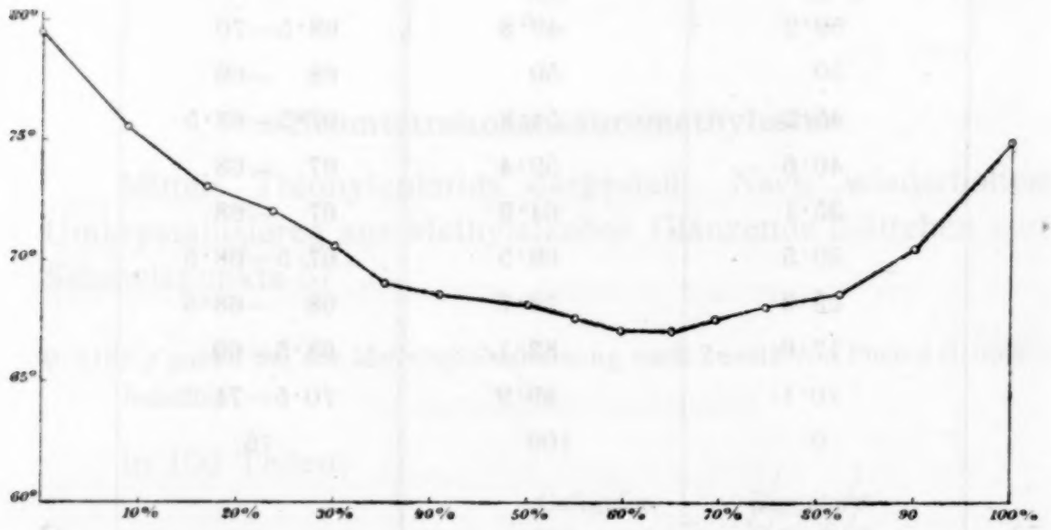


Fig. 6.

Tabelle VII.

Schmelzpunkte von Gemischen der Lignocerinsäure und Stearinsäure.

Lignocerinsäure	Stearinsäure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	79·5—80
90·7	9·3	74 —75
83	17	72·5—73
71·1	28·9	70 —71
65·5	34·5	68 —68·5
60·1	39·9	67 —68
55·4	44·6	66·5—67·5
50	50	66 —67·5
44·1	55·9	65·5—67
40·1	59·9	65 —66
35·4	64·6	63·5—64·5
30	70	63 —64
24·3	75·7	63·5—64
16·8	83·2	65·5—66·5
9·2	90·8	66·5—67
0	100	69

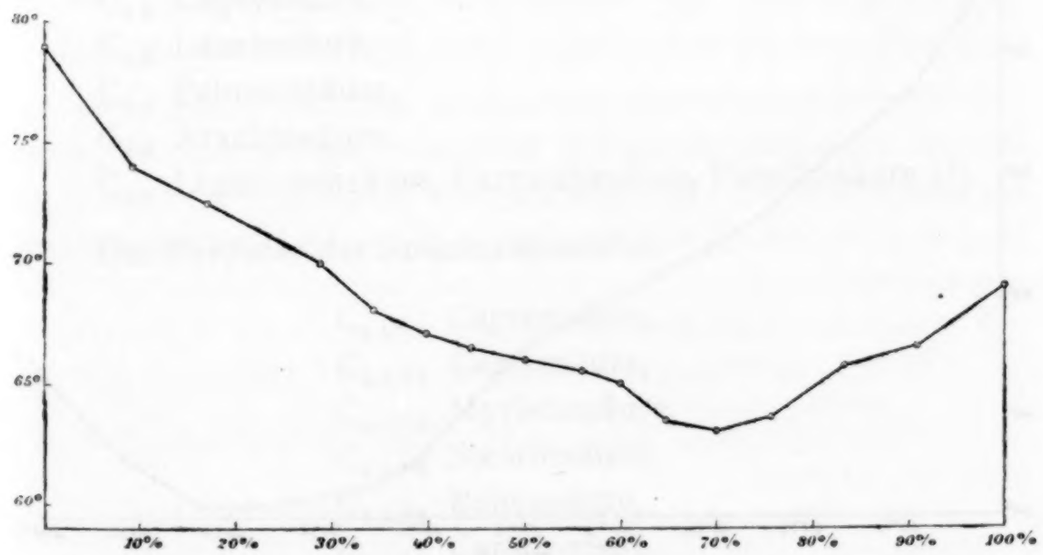


Fig. 7.

Tabelle VIII.

Schmelzpunkte von Gemischen der Lignocerinsäure und Palmitinsäure.

Lignocerinsäure	Palmitinsäure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	79·5—80
90·7	9·3	73·5—74·5
82·9	17·1	71 —72
75·9	24·1	68·5—69
69·5	30·5	67 —68
64·2	35·8	66 —66·5
59·6	40·4	65 —66
50	50	63 —63·5
40	60	58·5—59
35·3	64·7	57·5—58·5
29·9	70·1	57 —57·5
23·4	76·6	56·5—57
17·1	82·9	56·5—57·5
10·1	90·9	58·5—59
0	100	62·5

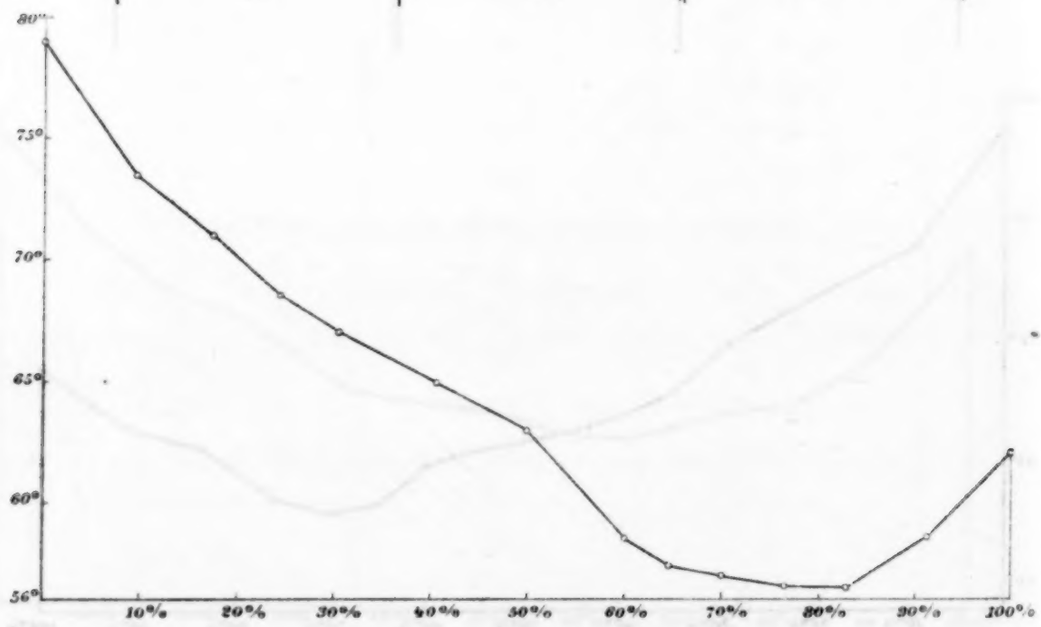


Fig. 8.

Zur Kenntnis der Montansäure

von

Hans Meyer und **Leo Brod.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Die in den vegetabilen und tierischen Fetten vorkommenden gesättigten Säuren bilden zwei homologe Reihen, deren Kohlenstoffzahl durch die Formeln C_{4n} und C_{4n+2} ausgedrückt werden kann; wenn auch beide Reihen in beiden Reichen gefunden werden, so scheint doch die erstere, die man nach ihrem wichtigsten Vertreter die Palmitinsäurereihe nennen kann, hauptsächlich dem Pflanzenreiche, die zweite, die wir die Stearinsäurereihe nennen wollen, dem Tierreiche anzugehören. Die Vertreter der Palmitinsäurereihe sind:

$C_{4\cdot1}$ Buttersäure,
$C_{4\cdot2}$ Caprylsäure,
$C_{4\cdot3}$ Laurinsäure,
$C_{4\cdot4}$ Palmitinsäure,
$C_{4\cdot5}$ Arachinsäure,
$C_{4\cdot6}$ Lignocerinsäure, Carnaubasäure, Paraffinsäure (?).

Die Vertreter der Stearinsäurereihe:

$C_{4\cdot1+2}$ Capronsäure,
$C_{4\cdot2+2}$ Caprinsäure,
$C_{4\cdot3+2}$ Myristinsäure,
$C_{4\cdot4+2}$ Stearinsäure,
$C_{4\cdot5+2}$ Behensäure,
$C_{4\cdot6+2}$ Cerotinsäure,
$C_{4\cdot7+2}$ Melissinsäure.

Während also von der Stearinsäurereihe sieben Homologe mit Sicherheit bekannt sind, hat die entsprechende Säure der Palmitinsäurereihe, welche 28 Kohlenstoffatome besitzen muß, in der chemischen Literatur noch nicht Bürgerrecht erlangt, obwohl sie schon vor mehr als 50 Jahren aufgefunden worden ist und jetzt in Mengen von mehreren tausend Tonnen jährlich auf den Markt gelangt!

Zum erstenmale wurde die fragliche Säure, welche den Namen »Geocerinsäure« erhielt, von Brückner[1] aus den Braunkohlen von Gerstewitz bei Weißenfels isoliert.

Der Entdecker konnte die Säure freilich nicht in krystallisierter Form erhalten, allein die Beschreibung ihrer Eigenschaften, Analyse der freien Säure und des Bleisalzes, sowie der Schmelzpunkt zeigen klar, daß die Geocerinsäure mit der Montansäure identisch ist, die seither aus den verschiedensten Braunkohlen erhalten worden ist.

Für die Montansäure wurde allerdings von ihren ersten Bearbeitern, Boyen[2] und Hell,[3] die Formel $C_{29}H_{58}O_2$ aufgestellt, welche spätere Forscher[4] bestätigen zu können glauben, und unter dieser Formel ist sie auch in der Literatur, beziehungsweise in den Lehrbüchern[5] beschrieben; aber diese Formel ist, wie dies schon Ryan und Dillon,[6] sowie Easterfield und Taylor[7] behaupten, und wie wir weiter unten beweisen werden, unrichtig. Die Montansäure hat vielmehr die Formel $C_{28}H_{56}O_2$, und bildet das letzte Glied der Palmitinsäurereihe.

Es mag nun seltsam erscheinen, daß die Formel einer so einfach zusammengesetzten Substanz, die zudem leicht in beliebigen Mengen zugänglich ist, so lange strittig blieb: man muß aber bedenken, daß die einzige Methode, die Formel einer

---

[1] J. pr., *57*, 12 (1852).

[2] D. R. P., 101373 (1899). — Z. angew., *14*, 1111 (1901).

[3] Z. angew., *13*, 556 (1900).

[4] Eisenreich, Chem. Revue, *16*, 211, (1909). — Marcusson, Chem. Revue, *15*, 193 (1909).

[5] z. B. V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch, I[1], 551.

[6] Proc. Roy. Dubl. Soc., *12*, 202 (1909).

[7] Soc. C, 2302 (1911).

derartigen Säure zu bestimmen, wie dies schon Lewkowitsch[1] gelegentlich seiner Untersuchung der Cerotinsäure betont hat, die Titration bildet.

Bei solch hochmolekularen, zudem schwer löslichen Substanzen ist aber die zur Ausführung einer richtigen Titration erforderliche absolute Reinheit recht schwer zu erreichen, weil von der Darstellung her ganz geringe Mengen neutraler Begleiter, wie Salze oder Ester, der Säure hartnäckig anzuhaften pflegen oder während der Reinigung selbst, z. B. durch partielle Veresterung beim Umkrystallisieren aus Alkohol, hineingebracht werden können.

Endlich ist zu betonen, daß die Montansäure, wenn sie auch in mancher Beziehung, z. B. Oxydationsmitteln gegenüber, außerordentlich beständig ist, doch leichter verändert wird, als man anzunehmen geneigt sein könnte. Darauf wird weiter unten noch zurückgekommen werden.

Darstellung und Reinigung der Montansäure.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Montansäure bildet das Montanwachs, das aus dem Bitumen, dem Extrakt der Braunkohle mit Pyridin, Benzin oder anderen Lösungsmitteln, mittels hochgespannten Dampfes gewonnen wird. Die Montansäure bildet den Hauptbestandteil des Montanwachses.

Das käufliche, gereinigte und meist gebleichte Wachs bildet eine weißliche, harte, bei 70° oder auch etwas höher schmelzende, krystallinische Masse. Es wird als Isoliermittel, zu Phonographenwalzen, als vorzügliches Kerzenmaterial und zu Schuhcreme, sowie für viele andere Zwecke benutzt und in Deutschland allein in Mengen von 3000 bis 4000 Tonnen jährlich fabriziert.[2]

Die Montansäure ist in dem Wachs in wechselnden Mengen enthalten, je nach dem Ausgangsmaterial und vor allem der Darstellungsweise. Das von uns untersuchte Wachs enthielt zirka 90 % Säure, während Hell[3] angibt, daß seine Probe fast

[1] Proc. Chem. Soc., 1890, 92.

[2] Herzog, Chem. Technol. d. org. Vbdgen. Heidelberg, 1912, 25.

[3] A. a. O.

ausschließlich aus Säure bestand und Eisenreich[1] 29 % Unverseifbares fand.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob die Montansäure eine einheitliche Substanz sei, gegebenenfalls ihre Formel festzustellen und sie durch einige Derivate zu charakterisieren.

Je 1 *kg* Montanwachs wurde in drei Partien verseift. Für jedes Kilo Wachs wurden 3 *kg* Xylol, 7 *l* Alkohol und 560 *g* Ätzkali genommen und die Verseifung durch zehnstündiges Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade ausgeführt.

Beim Erkalten bildete sich ein Kuchen, der stark abgepreßt, getrocknet und fein zerrieben wurde.

Da das Kaliumsalz — wie nach unseren Beobachtungen die Alkali, auch die Lithium- und Magnesiumsalze der hochmolekularen Fettsäuren überhaupt — in hochsiedendem Petroläther, Xylol, auch schon in Benzol nicht vollständig unlöslich ist,[2] konnte eine Extraktion bis zum Verschwinden des Rückstandes aus dem Extraktionsmittel nicht erwartet werden.

Nach 3tägiger Extraktion mit siedendem Benzol war aber ein Minimum der Löslichkeit zu konstatieren. Das Kaliumsalz wurde getrocknet und durch oftmals wiederholtes Kochen mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Die Säure schmolz dann über Wasser ganz klar und erstarrte strahlig-krystallinisch.

Sie wurde zunächst mehrmals aus Eisessig, dann aus Benzol, dem etwas Eisessig zugesetzt worden war, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt auf 83 bis 84° gestiegen war und der schwache Chlorgehalt, welchen das Rohprodukt zeigte (der offenbar vom Bleichen herrührt), verschwunden war.

Die so gewonnene Säure zeigte in Tetrachlorkohlenstoff die Jodzahl 0·5. Auch gegen Bromeisessig und Permanganatlösung erwies sie sich resistent.

Marcusson[1] gibt an, daß man durch Behandeln mit siedendem Petroläther oxysäureartige Stoffe von der Montan-

---

[1] A. a. O.

[2] Und weil, wie weiter unten ausgeführt wird, die Montansäure dabei etwas verändert wird.

säure abtrennen kann. Wir haben gefunden, daß die Montansäure beim andauernden Extrahieren mit bei 20 bis 50° siedendem Petroläther vollkommen in Lösung geht, ohne daß die einzelnen Fraktionen wesentlich voneinander verschieden wären: Die scheinbaren Molekulargewichte waren 456·4, 446·4 und 448·4. Das Ausgangsmaterial hatte das Molekulargewicht 459.

Es wurde nun eine große Reihe von Versuchen unternommen, durch sehr oftmaliges Umkrystallisieren, aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Eisessig, dann durch fraktioniertes Fällen der Lithiumsalze, die immer durch Extraktion mit Petroläther gereinigt wurden, zu reinerer Säure zu gelangen. Der Schmelzpunkt stieg dabei auf 85°, aber die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung blieben schwankend, waren aber für die einzelnen Fraktionen stets annähernd gleich.[1] (435 bis 460.)

Dann wurde aus den gereinigten Lithumsalzen mittels Thionychlorid das Säurechlorid dargestellt. Dabei schieden sich, wie das in solchen Fällen beobachtet wird,[2] eine kleine Menge von Verunreinigungen in Form schwarzen Harzes ab, das bei der nun folgenden Behandlung mit Methylalkohol ungelöst zurückblieb.

Der entstandene Ester wurde fraktioniert krystallisiert. Der leichtest lösliche Anteil schmolz bei 68·5° und erwies sich als neutral. Die nächstfolgende Partie schmolz bei 72°, war aber nicht, wie man aus dem höheren Schmelzpunkte hätte schließen können, noch reiner, sondern enthielt nach dem Resultate einer Titration 0·9 % Säure beigemischt, deren Gegenwart, wie das in analogen Fällen auch schon beobachtet worden ist,[3] den Schmelzpunkt erhöht.

---

[1] Häufig fiel die Säure in perlmutterglänzenden weißen Schuppen, doch erwies sich die Hoffnung, daß eine Säure von solchem Aussehen besonders rein sein werde, als trügerisch. Die Titration zeigte vielmehr in solchen Fällen oft ein um 30 Einheiten abweichendes Molekulargewicht. Umgekehrt fehlte in einigen Fällen, wo durch die Titration das Vorliegen reiner Säure konstatiert wurde, dieser Perlmutterglanz. — Siehe dazu Hans Meyer, Brod und Soyka, diese Monatsh., *34* (1913).

[2] H. Meyer und A. Eckert, Monatsh., *31* (1910), p. 1232.

[3] H. Meyer, Monatsh., *28* (1907), p. 36; Blau, Monatsh., *26* (1905), p. 96; Knoevenagel und Mottek, B. *37* (1904), p. 4472.

Es folgten nun wieder nach dem Verseifen des Esters mit Lithiumhydroxyd, da die Molekulargewichtsbestimmungen noch immer nicht befriedigten (es wurden zum Teil sogar über 460 liegende scheinbare Molekulargewichte gefunden), Fraktionierungen des Magnesiumsalzes (das sich bei der Extraktion als in Petroläther beträchtlich löslich erwies) vorgenommen, dann wieder in die Lithiumsalze verwandelt und nochmals verestert. Diesmal blieb bei der Behandlung mit Thionylchlorid kein harziger Rückstand. Die reinste Partie des Esters wurde verseift, in das Lithiumsalz verwandelt, dieses extrahiert, verseift und die Säure aus Eisessig umkrystallisiert. Sie fiel jetzt[1] in schönen seidenglänzenden Schuppen aus und zeigte den Schmelzpunkt 86°.

1·0920 *g* verbrauchten 33·4 *cm*³ Lauge vom Index 0·0767.
Molekulargewicht: Gefunden 426·2, berechnet für $C_{28}H_{56}O_2$ 424·4.

Die Säure wurde nun wieder in das Lithiumsalz und den Ester verwandelt, wieder verseift und die ganze Folge der Operationen nochmals wiederholt. Die Säure schmolz wieder bei 86° und zeigte ein unverändertes Molekulargewicht.

0·2171 g verbrauchten 6·75 *cm*³ Lauge vom Index 0·0756.
Molekulargewicht: Gefunden 425·4.

In analoger Weise wurde die zweite Partie des Esters behandelt, nur wurde dabei eine weitere Serie von Reinigungen eingeschoben und das Lithiumsalz mit Xylol extrahiert.

0·8791 *g* verbrauchten 26·58 *cm*³ Lauge vom Index 0·0771.
Molekulargewicht: Gefunden 428·9.

Wenn auch die geschilderte Methode schließlich zum Ziele führte, indem sie eine Montansäure von sehr großer Reinheit, vom richtigen Molekulargewicht und von einem Schmelzpunkte liefert, wie er sonst noch nicht erreicht worden ist,[2] so war doch das Verfahren äußerst mühselig.

---

[1] Daß dies allein kein Beweis für die Reinheit der Säure wäre, wurde weiter oben ausgeführt.

[2] 83 bis 84°, Hell, Z. angew. Ch., *13*, 556 (1900).

Wir haben deswegen sehr viele Versuche gemacht, es zu verbessern, auf die nicht näher eingegangen werden soll, weil sie vergeblich waren. Schließlich konnten wir aber doch ein Verfahren ausarbeiten, welches gestattet, nicht zu große Mengen von Montansäure rasch zu reinigen.

15 *g* rohe Montansäure (scheinbares Molekulargewicht 455) wurden eine Stunde lang mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade verrührt. Es trat dabei vollständige Lösung ein. Dann wurde in Wasser gegossen, wobei sich die Montansäure als dunkelbrauner Kuchen abschied. Nach dem Auswaschen wurde die Masse mit konzentrierter Kalilauge gekocht, dann sehr viel Wasser zugesetzt und mit einer zweiprozentigen Permanganatlösung eine Stunde lang gekocht, der Überschuß des Permanganats mit Bisulfit und Schwefelsäure zerstört, die Montansäure über Wasser umgeschmolzen und aus Eisessig zweimal umkrystallisiert.

0·8945 *g* Säure verbrauchten 28 *cm*³ Lauge vom Index 0·0744.
Molekulargewicht: Gefunden 429·3.

Größere Mengen Säuren lassen sich nach diesem Verfahren nicht so leicht reinigen; man muß dann, um die neutralen Verunreinigungen völlig zu entfernen, noch einmal im Wege über das Chlorid verestern.

Die Verseifung des Esters hat aber besser, als wir früher angegeben haben, mit Säure zu geschehen, da die Entfernung der letzten Spuren von Alkalisalz, wenn man mit Laugen verseift, sehr mühsam ist und damit die Erlangung richtiger Zahlen bei der Titration außerordentlich erschwert wird.

Überhaupt haben unsere zahlreichen Fraktionierungen ergeben, daß die Montansäure nicht ein Gemisch verschiedener Säuren ist, sondern daß schon das Rohprodukt im wesentlichen einheitlich ist, aber kleine Mengen von Verunreinigungen, wie Reste von Lösungsmitteln, von Salzen oder von Ester (der sich zudem, wie bei anderen hochmolekularen Fettsäuren auch schon beobachtet wurde,[1] beim Umkrystallisieren aus Alkohol leicht in geringen Mengen bildet) hartnäckig festhält. Durch

[1] H. Meyer und A. Eckert, Monatsh., *31*, 1232 (1910).

diese neutralen Verunreinigungen wird aber begreiflicherweise das Resultat der Titration sehr merklich beeinflußt.

Die saure Verseifung des Montansäureesters wird am besten folgendermaßen ausgeführt: Der Ester wird in Eisessig gelöst und konzentrierte Salzsäure zu der kochenden Lösung zufließen gelassen, bis Trübung eintritt. Bei längerem Kochen verschwindet diese Trübung wieder, weil die freie Montansäure leichter in der wäßrigen Essigsäure löslich ist als der Ester. In dem Maße, als Ester verseift wird, kann man daher weitere Mengen von Salzsäure, immer bis zum Auftreten der Trübung, zusetzen.

Nach dreistündigem Kochen ist die Verseifung sicher beendet. Man gießt in Wasser, kocht mit frischen Wassermengen aus, krystallisiert aus Eisessig um, trocknet und titriert.

1·0607 *g* verbrauchten 26·5 cm^3 Lauge vom Index 0·0927.
Molekulargewicht: 431·7.

Um die letzten Spuren Lösungsmittel aus der Montansäure zu entfernen, haben wir anfangs bei relativ hoher Temperatur getrocknet. Dabei haben wir die Beobachtung gemacht, daß die Montansäure durchaus nicht so stabil gegen Hitze ist, als wir uns anzunehmen berechtigt glaubten.

Erwärmen auf 100° verträgt die Säure allerdings noch ganz gut, und wir haben daher unsere Proben immer so getrocknet. Daß dies zulässig ist, zeigt der folgende Versuch:

Eine Säure vom Molekulargewicht 430 wurde 10 Stunden lang auf 100° erhitzt und hierauf titriert.

0·6240 *g* verbrauchten 19·48 cm^3 Lauge vom Index 0·0739.
Molekulargewicht: Gefunden 433·4.

Nun wurde dieselbe Säure vom Molekulargewicht 430 3 Viertelstunden lang auf 160 bis 180° erhitzt. Dabei bräunte sie sich stark und die Titration zeigte, daß eine Veränderung der Substanz stattgefunden hat.

0·9064 *g* verbrauchten 18·4 cm^3 Lauge vom Index 0·09012.
Molekulargewicht: Gefunden 546·6.

Um zu untersuchen, ob die Säure beim Erhitzen Kohlendioxyd abspalte, haben wir sie 1 Viertelstunde lang in einem

Strome kohlensäurefreier Luft auf 200° erhitzt und den Luftstrom nach dem Passieren der Säure durch Barytwasser hindurch treten lassen. Es trat starke Abscheidung von Bariumcarbonat ein.

Dann wurde der gleiche Versuch mit einer gewogenen Menge Säure (1·9146 *g*) gemacht und 6 Stunden lang auf 300° erhitzt. Der vorgelegte Kaliapparat hatte in dieser Zeit um 0·1017 *g* an Gewicht zugenommen. Nach weiterem zwölfstündigen Erhitzen auf 300° wurde die zurückgebliebene braune Masse in Alkohol gelöst und mit Lithionlauge digeriert. Das entstandene Lithiumsalz wurde mit trockenem Benzol extrahiert und ebenso der aus der alkoholischen Lithionlauge nach dem Fällen mit Wasser erhaltene Niederschlag.

Der Rückstand der Benzollösung war aschefrei, braun und amorph. Er schmolz zwischen 70 und 80°. Eine orientierende Verbrennung ergab nachfolgende Zahlen:

0·1092 *g* lieferten 0·3288 *g* Kohlendioxyd und 0·1445 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden
C	82·1
H	14·7.

Das sind annähernd die Zahlen, welche ein Montansäureketon verlangen würde, nämlich C = 84 % und H = 14 %.

Nun haben Robertson[1] sowie Easterfield und Taylor[2] gezeigt, daß bei der Destillation höherer Fettsäuren, wie der Stearinsäure, auch der Ölsäure usf. die entsprechenden Ketone entstehen, und die beiden Letztgenannten haben speziell gefunden, daß diese Ketonbildung durch die Gegenwart von Metallen, namentlich Eisen, katalytisch beschleunigt wird.

Easterfield und Taylor haben auf diese Weise unter anderem auch das Montanon als eine bei 97° schmelzende Substanz erhalten. Diese Montanondarstellung ist sogar Gegenstand einer Patentanmeldung.[3] Danach wird die Säure mit

[1] Trans. New Zealand Inst., — (1904).

[2] Soc., XCIX, 2298 (1911).

[3] D. R. P. Anm. 16885 (1912).

$^1/_{10}$ ihres Gewichtes an Gußeisendrehspänen durch 3 bis 4 Stunden auf 300 bis 360° erhitzt. Der Rückstand enthält dann 80% des Ketons, der Rest wird von Kohlenwasserstoffen gebildet.

Da nach Easterfield und Taylor derartige Ketonbildungen auch bei Abwesenheit von Eisen, von den freien Fettsäuren und ihren Salzen, z. B. den Calcium- und Magnesiumsalzen, wenn auch in geringem Maßstabe beobachtet werden, so kann man wohl mit Sicherheit annehmen, daß diese Reaktion die Hauptursache ist, weshalb auch die Extraktion der Montansäuresalze mit hochsiedenden Lösungsmitteln nicht recht zu einer Reinigung führt: es werden eben immer neue Mengen der Zersetzungsprodukte gebildet.[1]

Nachdem alle diese Umstände erkannt worden waren, war es uns nicht mehr schwer, Montansäure in reiner Form in beliebigen Mengen, und zwar gleichermaßen aus allen Fraktionen des Ausgangsmaterials zu erhalten.

Wir haben aus verschiedenen Partien von Montansäure die nachfolgenden Derivate dargestellt, die stets vollkommen gleiche Konstanten zeigten und bei richtig ausgeführter (saurer) Verseifung direkt Montansäure vom erwarteten Molekulargewicht lieferten.

Montansäuremethylester.

Aus der Säure mittels Thionylchlorid. Der Schmelzpunkt des wiederholt aus Methylalkohol und Petroläther umkrystallisierten Esters liegt konstant bei 68·5°. Er bildet seidenglänzende, farblose Schuppen, schwer löslich in heißem Methylalkohol, leicht in hochsiedendem Petroläther.

Die Methoxylbestimmung wurde unter Zusatz von Phenol ausgeführt.

0·2781 *g* gaben 0·1457 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	6·9	7·1

[1] Siehe hierzu auch Hans Meyer, Brod und Soyka, Diese Monatshefte (1913).

Montansäurechlorid.

Das in üblicher Weise mittels Thionylchlorids dargestellte Chlorid wurde nach dem Abpressen auf Ton aus trockenem Benzol und dann aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 67·5 bis 68·5° konstant blieb. In Äther und niedrigsiedendem Petroläther ist es schwer, in hochsiedendem Petroläther und in Benzol leicht löslich. Es bildet eine weiße, blättrige Krystallmasse.

0·5337 *g* gaben nach Piria-Schiff 0·1632 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{55}OCl$
Cl.....	7·6	8·0

Montansäureamid.

Das Chlorid wurde geschmolzen und unter Rühren in gekühltes konzentriertes Ammoniak einfließen gelassen. Es wurde nun unter weiterem Rühren längere Zeit in der Kälte belassen, dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Dann wurde es bis zur Schmelzpunktkonstanz — 112° — aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet ein weißes krystallinisches Pulver, schwer löslich in Aceton und hochsiedendem Petroläther, etwas leichter in Alkohol.

0·3433 *g* gaben 10·9 *cm*³ Stickstoff bei 736 *mm* b und 17°.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{57}ON$
N.....	3·5	3·3

Die Montansäure ist keinesfalls die normale Fettsäure mit 28 Kohlenstoffatomen, ebensowenig wie unter den bekannten Fettsäuren mit 24 Kohlenstoffatomen, die in der Natur gefunden werden, sich die normale Säure findet.

Das geht sowohl aus ihrem Schmelzpunkt, den wir mit 86° bestimmt haben, als auch aus dem Verhalten ihres Monobromderivates hervor, das für eine α-Bromfettsäure normaler Struktur eine unwahrscheinlich große Beweglichkeit des Halogens besitzt.

Wir haben die Brommontansäure und aus ihr einige weitere Derivate dargestellt um zu zeigen, daß man aus ihr wieder nur ausschließlich die Säure mit 28 C-Atomen erhält. Die bromierte Säure selbst gab auch vorzüglich stimmende Analysenresultate.

Brommontansäure.

Je 6 *g* Montansäure verschiedener Darstellung wurden zur Gewichtskonstanz getrocknet, gepulvert und mit 0·5 *g* trockenen roten Phosphors innig verrieben. Dann wurden unter Rückfluß und unter Abschluß von Feuchtigkeit nach und nach 25 *g* Brom einfließen lassen und 6 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade digeriert. Wenn man die ersten Tropfen Brom zufließen läßt, treten, wie man das beim Bromieren der hochmolekularen Fettsäuren meist beobachtet, an den Kolbenwandungen schöne Krystalle des Säurebromids auf, die beim weiteren Erhitzen herunterschmelzen.

Das in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt wurde wiederholt aus Eisessig und Petroläther umkrystallisiert. Die α-Brommontansäure bildet weiße Schuppen, die sich in heißem Alkohol und hochsiedendem Petroläther leicht, in Eisessig schwerer lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 77°.

0·5281 *g* gaben 0·1943 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{55}O_2Br$
Br	15·7	15·9

1·0020 *g* verbrauchten 20·8 cm^3 Lauge vom Index 0·0955.

Molekulargewicht: Gefunden 504·4, berechnet 503·4.

Als die so neutralisierte Substanz mit einem Überschuß alkoholischer Lauge einige Zeit auf dem Wasserbade weiter

erwärmt wurde, trat wieder Entfärbung des zugesetzten Phenolphtaleins ein. Dies konnte entweder dadurch bedingt sein, daß die Brommontansäure Bromwasserstoff abgespalten hatte und in eine ungesättigte Säure übergegangen war oder daß sie sich in die Oxy-, beziehungsweise Äthoxysäure verwandelt hatte.

Um dies zu entscheiden, dampften wir den Alkohol ab. Das zurückbleibende Kaliumsalz war gegen Permanganat beständig, ebenso wie übrigens die alkoholische Lösung selbst. Es war also keine ungesättigte Säure entstanden.

Das Salz wurde nun mit Salzsäure zersetzt und unter Phenolzusatz eine qualitative Prüfung auf Äthoxyl vorgenommen. Diese fiel positiv aus.

Um die offenbar entstandene

Äthoxymontansäure

kennen zu lernen, gingen wir folgendermaßen vor.

Zwei Atome Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit einem Mol Brommontansäure versetzt und durch 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Kolbeninhalt in siedendes, schwefelsäurehaltendes Wasser gegossen. Die abgeschiedene Äthoxysäure wurde wiederholt über Wasser umgeschmolzen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die Substanz war nunmehr vollkommen halogenfrei und bildete weiße Schüppchen vom Schmelzpunkt 71 bis 72°. Sie löst sich leicht in siedendem Alkohol, Petroläther und Eisessig.

0·4437 *g* gaben 0·2164 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{55}O_2C_2H_5O$
C_2H_5O.....	9·4	9·6

Nun wurde untersucht, ob der Ersatz des Broms durch Äthoxyl beim Erwärmen mit alkoholischer Lauge unter den Umständen, wie sie bei dem ersten Versuche herrschten, quantitativ sei.

0·9195 *g* trockener Brommontansäure wurden titriert. Sie verbrauchten hierzu genau die berechnete Menge Lauge. Nun

wurden einige weitere Kubikzentimeter Lauge zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die rote Farbe der mit Phenolphtalein versetzten Lösung verschwunden war. Das war innerhalb einiger Minuten der Fall. Jetzt wurde wieder alkoholische Lauge zugesetzt, wieder erwärmt usf. Die »verzögerte Titration« nahm im gleichen Tempo ihren Fortgang, bis fast die theoretische Menge Lauge (Index: 0·1109), 32·1 cm^3 statt 32·9 cm^3, verbraucht war. Wurden jetzt weitere wenige Tropfen Lauge zugesetzt, so verschwand die Färbung auch nach weiterem sechsstündigem Kochen nicht mehr.

Die Flüssigkeit wurde nun angesäuert und die entstandene Äthoxysäure isoliert. Sie war sofort ganz rein und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 71 bis 72°.

Durch Erwärmen mit alkoholischer Lauge wird also in der Brommontansäure das Halogen leicht und quantitativ gegen Äthoxyl ausgetauscht. Dagegen gelang es uns nicht, auch nicht durch vielstündiges Kochen, an Stelle des Broms — bei Anwendung einer nur 25 % Alkohol enthaltenden Lauge — die entsprechende Oxysäure zu erhalten. Die Brommontansäure blieb vielmehr unter diesen Umständen im wesentlichen unverändert.

Während so die Brommontansäure gegen alkoholisches Kali sehr wenig beständig ist, verträgt sie Kochen mit mineralsäurehaltendem Alkohol. Man kann so den Brommontansäure-Äthylester erzeugen, wenn man das bei der Darstellung der Brommontansäure erhaltene rohe Brommontansäurebromid, nachdem man durch einen trockenen Kohlendioxyd-Luftstrom die Hauptmenge des überschüssigen Broms verjagt hat, mit abgekühltem Alkohol übergießt und zur Beendigung der Reaktion noch kurze Zeit erhitzt. Der in der Kälte ausgeschiedene Ester wird solange aus Alkohol umkrystallisiert, bis die Mutterlaugen farblos ablaufen. Der Ester bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 62 bis 63°, die in Petroläther auch in der Kälte sehr leicht löslich sind.

0·3808 *g* gaben 0·1612 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{54}BrOOC_2H_5$
C_2H_5O	8·1	8·5

In verschiedener Weise variierte Versuche, aus der Brommontansäure oder ihrem Ester die entsprechende ungesättigte Säure darzustellen, führten nicht zum Ziele.

Reduktion der Brommontansäure.

Die Brommontansäure wurde mit Zinkpulver in Eisessig gelöst und mit etwas konzentrierter Salzsäure durch 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde filtriert, mit Wasser und hierauf mit konzentrierter Salzsäure digeriert, um eventuell gebildetes Zinksalz zu zerlegen und endlich wiederholt mit Wasser umgeschmolzen. Dann wurde einmal aus Eisessig umkrystallisiert und so die Montansäure bereits rein in Form perlmutterglänzender Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 85°.

1·0097 *g* verbrauchten 26·2 cm^3 Lauge vom Index 0·0890.

Molekulargewicht: Gefunden 433, berechnet 424.

Wir haben verschiedene Versuche unternommen, um die Montansäure zu bekannten Spaltungsprodukten abzubauen, aber bis jetzt erfolglos. Wir haben auch die Untersuchung der anderen Bestandteile des Montanwachses begonnen und hoffen, über unsere Resultate bald berichten zu können.

Über das Candelillawachs

von

Hans Meyer und Walther Soyka.

Aus dem chemischen Laboratoium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Auf der Jahresausstellung von San Antonio in Texas wurde 1907 ein größeres Muster eines neuen Pflanzenwachses gezeigt, über dessen Ursprung und chemische Zusammensetzung zuerst R. J. Hare und A. P. Bjerregaard[1] Mitteilungen gemacht haben.

Sie berichten, daß das Wachs die ganze Oberfläche einer Pflanze, die in den halbtrockenen Gebieten Nordmexikos und Südtexas wild wächst, bedeckt. In Bündeln blätterloser, schilfrohrähnlicher Stiele, von 2 bis 4 Fuß Höhe und $^1/_4$ bis $^1/_2$ Zoll Durchmesser bedeckt sie weite Landstriche. Die Mexikaner nennen sie gemeiniglich »Candelilla» oder, nach Niederstadt, »Canutilla«. Kompetente botanische Autoren halten sie für *Euphorbia antisiphylitica*; nach Niederstadt[2] und Lüdecke[3] soll dagegen eine andere Euphorbiacee, *Pedilanthus Pavonis,* die Stammpflanze des fraglichen Wachses sein. Niederstadt[2] beschreibt den *Pedilanthus* als kaktusartige Pflanze ohne Stacheln, mit glatter Rinde, 1 bis $1^1/_2$ *m* hoch, mit Seitenästen von $^1/_2$ *cm* Durchmesser. Bei reichlichen Niederschlägen wächst die Pflanze sehr schnell. Ihr Standort ist das Gebirge und die

---

[1] Journ. of Ind. and Engin. Chem., *2*, 203 (1910).

[2] Chem. Ztg., *35*, 1190 (1911).

[3] Lüdecke, Seifensiederzeitung, *39*, 793, 829 (1912).

Abhänge; die harte Oberhaut hält die Feuchtigkeit sehr fest, so daß sie nicht unter der Trockenheit leidet. Außer in verschiedenen Staaten Südamerikas soll sie auch in Niederkalifornien heimisch sein.

Die Ausbeute an Wachs wird einerseits zu $3^1/_2$ bis 5%, andrerseits nur zu $2^1/_2$% angegeben. Es kommen gegenwärtig jährlich 15.000 Kilo davon auf den amerikanischen Markt; nach Europa ist noch nicht viel davon gelangt.

Es soll zu Lacken, Phonographenwalzen und Telephonkabeln, sowie als Ersatz von Bienenwachs Verwendung finden.

Zur Gewinnung des Wachses werden[1] die frischen oder getrockneten Kräuter in Stücke geschnitten und in Säcke oder Drahtkörbe eingebunden, die man in siedendes Wasser hängt. Das extrahierte Wachs wird von der Oberfläche des Wassers abgeschöpft. Nach einer anderen Methode werden die zerschnittenen Pflanzen in besonderen Kesseln mit Wasserdampf behandelt, wobei das Wachs mit dem Kondenswasser abtropft.

Hare und Bjerregaard halten es für wahrscheinlich, daß das Candelillawachs gleich dem Carnaubawachs ein Gemisch eines Alkohols, eines Esters und etwas freier Fettsäure sei; nähere Angaben machen sie aber nicht, sondern berichten nur, daß ihre Bemühungen, den »Alkohol« zu acetylieren, vergeblich gewesen seien. Einige Konstanten des Wachses, die sie bestimmt haben, sind weiter unten angeführt.

G. S. Fraps und J. B. Rather[2] haben sich zu gleicher Zeit mit der Untersuchung dieses Wachses beschäftigt.

Sie isolierten einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 68°, dem sie die Formel eines Hentriacontans geben. Außerdem trennten sie ein bei 55° schmelzendes Harz und noch eine bei 85° schmelzende Substanz ab, die sie ebenfalls für einen Kohlenwasserstoff erklären.

Endlich gibt Connel Sanders[3] in einer kurzen Notiz an, gleichfalls Hentriacontan und außerdem Myricylalkohol nach-

---

[1] Lüdecke, Seifensiederzeitung, *39*, 793, 829 (1912).

[2] Journ. of Ind. and Engin. Chem., *2*, 454 (1910).

[3] Proc. Chem. Soc. *27*, 250 (1911).

gewiesen zu haben. Über seine Arbeitsweise macht er keine Angaben.

Außer diesen wenigen, und wie wir zeigen werden, unrichtigen Mitteilungen ist, abgesehen von einigen kaufmännischen und technologischen Notizen[1] nichts über das Candelillawachs bekannt gemacht worden.

Die Wachskonstanten gibt nach den zitierten Autoren die folgende Tabelle wieder:

Konstanten des Candelillawachses.

Beobachter	Schmelzpunkt	Jodzahl	Unverseifbares	Säurezahl	Verseifungszahl
Hare und Bjerregaard	67 bis 68°	33·6 bis 36·8	84·2 bis 91·17%	12·4 bis 17·4	64·9 bis 84·1
Fraps und Rather	66°	14·6	—	19·0	59·7
Sanders	67·5°	16·6	77·0%	14·4	46·8
Niederstadt	68·4°	—	—	19·162 (!) bis 21·135 (!)	54·951 (!) bis 55·232 (!)
Lüdecke	68 bis 70°	15 bis 20	65 bis 75%	13 bis 18	50 bis 60
Evans	65 bis 83°	—	zirka 50·0[2]	12 bis 24	38 bis 66

Den Brechungsindex bestimmten Hare und Bjerregaard bei 71·5° zu 1·4555, den Aschengehalt zu 0·34 bis 0·64%. Das spezifische Gewicht schwankt von 0·870 bis 0·993 (bei 15°).

Wir haben zunächst zahlreiche Vorversuche gemacht, um einen geeigneten Gang für die Trennung der Wachsbestandteile ausfindig zu machen.

---

[1] Ljubowski, Seifensiederzeitung, *37*, 709 (1910). — Journal of the Royal Society of Arts, *39*, 578, 617 (1912): *57*, 644 (1910). — Evans, Analitical Notes for 1911, Nr. 6 (1912).

[2] Kohlenwasserstoffgehalt.

Schließlich sind wir bei nachfolgendem Verfahren verblieben.

Da das Wachs die Liebermann-Storch'sche Reaktion der Phytosterine und Harze (mit Essigsäureanhydrid und Chloroform auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure violettrote Färbung und dunkelgrüne Fluoreszenz) zeigt, wurde zunächst die Abtrennung des Bestandteiles versucht, der diese Farbenreaktion bedingt.

Dies gelingt durch viermaliges Auskochen von je 100 *g* fein gepulverten Wachses mit jedesmal 3 *l* 96prozentigen Alkohols.

Man läßt nach dem Auskochen vollständig erkalten und trennt das Ungelöste durch Kolieren und Abpressen von der bräunlichen bis gelblichen alkoholischen Lösung. Letztere hinterläßt nach dem Abdunsten des Alkohols eine gelbe, weiche, fadenziehende harzige Masse, die beim Kochen mit Wasser, ohne sich zu lösen, hart und brüchig wird.

Weder durch Oxydation mit Permanganat, noch mit Salpetersäure konnten wir daraus krystallisierte Spaltungsprodukte erhalten. Auch gelang es nicht, den Acetyl- oder Benzoylrest einzuführen.

Etwas befriedigender war das Resultat der Zinkstaubdestillation, die wir unter Benutzung von entfetteter Zinkwolle im Wasserstoffstrome ausführten.

Das terpenartig riechende Destillat wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei ein nahezu farbloses Öl überging, während wenig dunkle Schmiere zurückblieb.

Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, einige Stunden mit Natrium am Rückflußkühler gekocht und nach dem Entfernen des Äthers fraktioniert.

Das Produkt ging ohne sichtbare Zersetzung fast vollständig zwischen 235 und 245° über und zeigte die Eigenschaften eines Sesquiterpens.

Das Harz, welches sich im Candelillawachs findet, dürfte wohl nur durch die Bereitungsweise des letzteren hineinkommen, nicht aber ein integrierender Bestandteil desselben sein. Es macht aber einen ziemlich großen Teil des Handels-

produktes (18 bis 20%) aus und bedingt seine Jodzahl und Säurezahl.

Das vom Harze befreite Wachs, welches nunmehr die Liebermann-Storch'sche Reaktion nicht mehr oder nur mehr spurenweise zeigt, wird nun wieder getrocknet, geschmolzen und nach dem Erkalten fein gepulvert, mit ausgeglühtem Sand gemischt und im Soxhleth'schen Apparat so lange extrahiert, als noch merkliche Mengen in den als Lösungsmittel benutzten Äther gehen.

Durch diese Operation werden mehr als dreiviertel[1] des Wachses extrahiert. Aus dem erkalteten Äther krystallisiert ein schön perlmutterglänzendes, farbloses Produkt aus; nicht unbeträchtliche Mengen der gleichen Substanz werden aus den Mutterlaugen gewonnen.

Die Substanz, welche zunächst bei 69 bis 70° schmolz, zeigte noch spurenweise die Harzreaktion. Sie wurde, nach einem Verfahren, das sich für ähnliche Zwecke im hiesigen Laboratorium schon öfters bewährt hat,[2] mit Thionylchlorid gekocht, wobei die harzigen Verunreinigungen verkohlen und beim nachfolgenden Umkrystallisieren als unlösliche schwarze Klümpchen zurückbleiben.

Nachdem die Harzreaktion vollständig zum Verschwinden gebracht worden war und das Produkt nochmals aus Chloroform und Essigester umkrystallisiert war, zeigte es den konstanten Schmelzpunkt 71°.

Die Elementaranalyse erwies das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffes der Fettreihe.

0·1114 *g* gaben 0·3489 *g* Kohlendioxyd und 0·1467 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden
C	85·4
H	14·6

Die Elementaranalyse kann hier, wie es in so vielen Fällen, natürlich nicht zur Aufstellung der empirischen Formel

[1] 74 bis 76% des Rohwachses.

[2] Monatsh., *31*, 1232 (1910).

führen, dagegen konnte man hoffen, den Kohlenwasserstoff, dem man nach allen Erfahrungen in der Fettchemie normale Struktur zuzuteilen berechtigt war, auf Grund seiner physikalischen Konstanten zu identifizieren. Wies nun schon der Schmelzpunkt 71° auf das Vorliegen von Dotriacontan $C_{32}H_{66}$, so konnte auch noch durch die mit aller Sorgfalt, unter Benutzung eines abgekürzten Thermometers, mittels der Ölpumpe bei 15 *mm* Druck ausgeführte Siedepunktsbestimmung hierfür ein Beleg erbracht werden.

Der Kohlenwasserstoff ging nämlich fast unzersetzt und ganz konstant bei 310° über, genau der Temperatur, welche Krafft[1] als die Siedetemperatur des normalen Dotriacontans unter gleichem Minderdruck bestimmt hat.

Das schwach gelblich gefärbte Destillat war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther wieder vollkommen farblos und hatte den Schmelzpunkt 71°.

Um vollkommen sicher zu gehen, haben wir unseren Kohlenwasserstoff noch mit synthetischem Dotriacontan verglichen.

Zur Darstellung des letzteren, welche uns nach den Literaturangaben[2] nicht recht gelingen wollte, sind wir folgendermaßen vorgegangen:

9 *g* Cetyljodid wurden in 23 *g* absoluten Äthers gelöst und 2 *g* Natriumband hinzugefügt. Der Äther wurde nun auf dem elektrischen Bade weggekocht und das Erhitzen fortgesetzt. Das Natrium schmolz, überzog sich mit einer blauen Schichte, die beim Umschütteln sich immer wieder ablöste, bis nach zirka $1^1/_2$ Stunden die Hauptmenge des Natriums verbraucht war. Dann wurden noch $^1/_2$ *g* Natriumdraht und 50 cm^3 absoluten Äthers zugefügt und am Rückflußkühler 2 Stunden lang gekocht. Nun wurde erkalten gelassen, der Überschuß an Natrium durch Alkohol unschädlich gemacht und in Wasser gegossen.

Das nach der Gleichung $2C_{16}H_{33}J + 2Na = C_{32}H_{66} + 2NaJ$ entstandene Produkt wurde abgetrennt, gepreßt und zweimal

[1] B. *19*, 2219 (1886).

[2] Lebedew und Alechin (Ch. Ztg. *9*, 62, 1885); Krafft (B. *19*, 2219, 1886); Sorabji (Soc. *39*, 1885).

aus Äther umkrystallisiert. Es besaß nunmehr ganz das Aussehen und die physikalischen Konstanten des Kohlenwasserstoffes aus Candelillawachs und gab vor allem auch, in den verschiedensten Mengen mit diesem gemischt, durchaus keine Schmelzpunktsdepression. Wir sind darnach berechtigt, den Kohlenwasserstoff des Candelillawachses als normales Dotriacontan anzusprechen.

Zur Frage des Vorkommens von Hentriacontan in Pflanzenstoffen.

Wie wir schon angeführt haben, vermeinen sowohl Fraps und Rather als auch Sanders, im Candelillawachs Hentriacontan aufgefunden zu haben.

Worauf Sanders seine Angabe stützt, gibt er nicht an; er wird sich wohl, ebenso wie die beiden anderen Forscher, mit der Schmelzpunktsbestimmung des nicht besonders sorgfältig gereinigten Produktes und der Elementaranalyse begnügt haben. Daß hier nicht der Kohlenwasserstoff mit 31 Kohlenstoffatomen, sondern der mit 32 Kohlenstoffatomen vorliegt, haben wir ausführlich erörtert; aber auch die sonst wiederholt gemeldeten Befunde vom Vorkommen des Hentriacontans erscheinen uns überaus zweifelhaft.

Das erste Mal wurde das Hentriacontan respektive ein dafür angesehener Kohlenwasserstoff von Schwalb[1] im Bienenwachs gefunden.

Er erhielt ein bei 68° schmelzendes Produkt, das er ausschließlich aus Äther umkrystallisierte, in so kleiner Menge, daß für die Vakuumdestillation nicht viel über $^1/_2\,g$ zur Verfügung stand. Bei 11 *mm* Druck siedete diese Substanz zwischen 295 und 300°, während nach Krafft[2] das Hentriacontan unter 15 *mm* Druck bei 302° siedet. Es muß also als gewagt erscheinen, auf Grund dieser, zudem mit ganz ungenügenden Materialmengen ausgeführten Versuche den Bienenwachskohlenwasserstoff als Hentriacontan anzusprechen, und Schwalb hat sich zu dieser Identifizierung auch nur ent-

[1] Annalen, *235*, 106 (1886).

[2] B. *15*, 1714 (1882).

schlossen, weil nach seiner Meinung die Melissinsäure die Formel $C_{31}H_{62}O_2$ und der Myricylalkohol die Formel $C_{31}H_{64}O$ besitzt und der Kohlenwasserstoff durch weitergehende Reduktion aus diesen beiden Substanzen hervorgegangen sein soll.

Man weiß aber jetzt, daß der Melissinsäure die Formel $C_{30}H_{60}O_2$ und dem Myricylalkohol die Formel $C_{30}H_{62}O$ zukommt; es ist daher, wenn man sich Schwalb's Argumentation zu eigen macht, jetzt kein Grund mehr vorhanden, dem Kohlenwasserstoff aus Bienenwachs die Formel $C_{31}H_{64}$ zuzuerteilen. Falls die Substanz überhaupt einheitlich ist, so dürfte sie viel eher nicht ganz reines Dotriacontan sein; keinesfalls aber kann man sie auf Grund der vorliegenden Daten mit irgendwelcher Wahrscheinlichkeit für Hentriacontan erklären.

Ebenso unsicher sind die Angaben von Thorpe und Holmes,[1] welche aus Tabakblättern zwei Kohlenwasserstoffe durch Extraktion mit Petroläther und Trennung mittels Äther erhalten haben. Der eine schmilzt bei 67·8 bis 68·5° und ergab nach der Siedepunktsmethode in Äther Molekulargewicht 412 bis 419 »which agree fairly well with that demanded by the formula $C_{31}H_{64}$ (mol. wt. 436). Indeed there can be little doubt that this hydrocarbon is identical with Krafft's hentriacontan, $C_{31}H_{64}$, which has the meltingpoint 68·1°«. Von dem zweiten, bei 59·3 bis 59·8° schmelzenden Kohlenwasserstoff heißt es dagegen: »A determination of molecular weight by Beckmanns method gave somewhat higher values (433—440) than those obtained in the case of the other hydrocarbon, but the results of the analysis and the melting point indicate that the second hydrocarbon is in all probability heptacosane, $C_{27}H_{56}$, the melting point of which was found by Krafft to be 59·5.«

Wie haltlos diese Angaben sind, braucht wohl nicht näher begründet werden; es mag nur daran erinnert werden, daß die Werte für einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{42}$ und $C_{60}H_{122}$ im Kohlenstoff nur von 85·1 bis 85·5% und im Wasserstoffgehalt von 14·9 bis 14·5% variieren.

---

[1] Soc., *79*, 985 (1901).

In den letzten Jahren ist nun das »Hentriacontan« auffallend oft in Pflanzenextrakten gefunden worden und namentlich zwei Forscher, Power und Tutin, haben besonderes Glück in dieser Beziehung gehabt; fast in jeder Pflanze, die sie studiert haben, konnten sie die Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffes feststellen, der somit zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen gehören müßte.

Leider ist aber die Art der Identifizierung hier in allen Fällen ungenügend; der stets nur in geringer Menge erhaltene Kohlenwasserstoff, dessen vollständige Reinigung, selbst wenn sie erstrebt worden wäre, mithin gar nicht möglich gewesen wäre, wird stets nur durch den Schmelzpunkt, für den Zahlen von 65 bis 68·5° angeführt werden, höchstens durch die nichtssagende, meist außerdem schlecht stimmende Analyse charakterisiert.

Nachfolgend das Verzeichnis der Pflanzen, die Hentriacontan enthalten sollen (mit Ausnahme des schon erwähnten Tabaks):

Brucea sumatrana (Power und Lees),[1]
Gymnema sylvestre (Power und Tutin),[2]
Grindelia robusta (Power und Tutin),[3]
Micromeria Chamissonis (Power und Salway),[4]
Morinda longiflora (Barrowcliff und Tutin),[5]
Ecballium elaterium (Power und Moore),[6]
Ipomea orizabensis (Power und Rogerson),[7]
Olea europaea (Power und Tutin),[8]
Oenanthe crocata (Tutin),[9]
Prunus Serotina (Power und Moore),[10]

---

1 Pharm. Journ. (4), *17*, 183 (1903).
2 Pharm. Journ. (4), *19*, 234 (1904).
3 Abhandl. Wellcome Chem. Research Laborat. Nr. 57 (1905).
4 Am. Soc., *30*, 251 (1908).
5 Soc., *91*, 1907 (1907).
6 Soc., *95*, 1987 (1909).
7 Soc., *101*, 9 (1912).
8 Soc., *93*, 891 (1908).
9 Pharm. Journ. (4), *33*, 296 (1911).
10 Soc., *97*, 1101 (1910).

Lippia scaberrima (Power und Tutin),[1]
Trifolium pratense (Power und Salway,[2] Rogerson[3]),
Citrullus Colocynthis (Power und Moore),[4]
Withania somnifera (Power und Salway).[5]

Außer diesem Vorkommen in Pflanzen wird noch von Schreiner und Shorey[6] angegeben, daß sie den fraglichen Kohlenwasserstoff aus einem Torfboden in Nordcarolina isoliert hätten. Sie finden den Schmelzpunkt 68° und führen noch eine schlecht stimmende Analyse an, deren mangelhaftes Resultat sie damit begründen, daß es schwer sei, Kohlenwasserstoffe vollkommen rein zu erhalten. Sie stützen ihre Annahme, daß Hentriacontan vorliege, wieder auf die Arbeiten von Schwalb, Thorpe und Holmes, Power und Tutin.

Zusammenfassend können wir sagen, daß für das Vorkommen von Hentriacontan in Naturprodukten[7] bisher kein Beweis erbracht worden ist. Es ist viel wahrscheinlicher, daß das vermeintliche Hentriacontan entweder, wie wir für das Candelillawachs gezeigt haben, Dotriacontan oder das auch schon in Pflanzen signalisierte[8] Triacontan,[9] oder aber ein Gemisch dieser beiden Kohlenwasserstoffe mit gerader Kohlenstoffzahl bildet.

Nach der Extraktion des Candelillawachses mit Äther verbleibt ein Rückstand, der aus Benzol, Essigester und Eisessig wiederholt umkrystallisiert wurde.

---

[1] Arch. Pharm., *245*, 337 (1907).

[2] Soc., *97*, 248 (1910).

[3] Soc., *97*, 1012 (1910).

[4] Soc., *97*, 99 (1910).

[5] Soc., *99*, 500 (1911).

[6] Am. Soc., *33*, 81, 255 (1911).

[7] Im Petroleum scheint Hentriacontan vorhanden zu sein. Mabery, Am. Soc., *33*, 251 (1905).

[8] Power und Tutin, 54. Jahresvers. d. Americ. Pharm. Assoc. zu Indianopolis, Sept. 1906. — Tutin, Pharm. Journ. (4) *33*, 296 (1911).

[9] Der Schmelzpunkt des Triacontans liegt nach Petersen, Z. Elektr., *12*, 141 (1906) bei 66·1, nach Gascard, C. r., *153*, 1484 (1911) bei 65·2 bis 65·5.

Er bildet alsdann eine farblose krystallinische Masse, deren ursprünglicher Schmelzpunkt (85°) nunmehr bei 88° konstant bleibt.

Die Substanz reagiert neutral und ist in alkoholischer Lösung gegen Permanganat beständig. Weder mittels Essigsäureanhydrid und Katalysatoren, noch mit Phtalsäureanydrid mit und ohne Verdünnungsmittel, konnte eine Einwirkung erzielt werden; ebensowenig ließ sich der Benzoylrest einführen.

Diese Substanz ist offenbar mit jener identisch, die Fraps und Rather als bei 85° schmelzenden Kohlenwasserstoff beschrieben haben.

Die Substanz ist aber, trotz ihrer Indifferenz gegen viele Gruppenreagenzien, kein Kohlenwasserstoff, wie schon aus der Elementaranalyse hervorgeht.

I. 0·1839 *g* gaben 0·5172 *g* Kohlendioxyd und 0·2065 *g* Wasser.
II. 0·1941 *g* gaben 0·5483 *g* Kohlendioxyd und 0·2143 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	76·7	77·0
H	12·5	12·3

Kocht man die Substanz mehrere Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler, so krystallisiert beim Erkalten ein Kaliumsalz in Blättchen aus, das sehr hohen Schmelzpunkt besitzt und nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum analysiert wurde.

0·5373 *g*, unter Zusatz von Schwefelsäure verascht, hinterließen 0·1843 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden
K	7·7

Das Kaliumsalz ist in Wasser löslich. Säuert man diese Lösung an, so erhält man keine Säure, sondern den ursprünglichen, bei 87 bis 88° schmelzenden neutralen Körper. Diesem Verhalten und der Analyse nach ist die Substanz als ein Oxy-

lakton anzusprechen. Zur Unterstützung dieser Ansicht haben wir versucht, die Substanz, respektive das Kaliumsalz der zugehörigen Oxysäure, nach Schotten-Baumann zu benzoylieren; wir erhielten aber stets nur das Lakton zurück.

Dagegen gelang eine, wenn auch nur partielle Methylierung durch mehrstündiges Kochen mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Die alkylierte Substanz ist in Methylalkohol schwer löslich und zeigt den Schmelzpunkt 70 bis 72°, den zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht veränderte.

0·1039 *g* lieferten bei der Methoxylbestimmung, unter Benutzung von Phenol als Lösungsmittel, 0·0302 *g* Jodsilber.[1]

In 100 Teilen:

	Gefunden
CH_3O	3·8

Der Ester wurde mit methylalkoholischer Lauge verseift und mit Salzsäure zersetzt. Das Lakton wurde nun weiter energisch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt und so der Schmelzpunkt auf 88 bis 88·5° erhöht.

Durch Verseifen wurde daraus das Lithiumsalz dargestellt, das bei sehr vorsichtiger Zerlegung (es war vorher durch Extraktion mit Petroläther von neutralen Substanzen befreit worden) ein Gemisch von Lakton und Säure gab, dessen Titration aber keine stimmenden Werte gab (das gefundene Molekulargewicht lag zwischen 460 und 911), wie das ja bei einem Fettsäurelakton nicht anders zu erwarten war.[2]

Dasselbe Lakton wird auch erhalten, wenn man das ursprüngliche Wachs, oder das von Harz und Kohlenwasserstoff

---

[1] Das Jodsilber war, wie man das sonst wohl nur bei N-CH_2-Bestimmungen beobachtet, durch mitausgeschiedenes Silber dunkel gefärbt und mußte mit Salpetersäure ausgekocht werden.

[2] Über das Vorkommen und die Eigenschaften von Laktonen in Fetten und Wachsarten siehe Stürcke, Ann., *223*, 283 (1886). — Lewkowitsch, Proc. (1889), p. 69. — Soc. Chem. Ind. (1890), p. 844; (1892), p. 39; (1896), p. 14; (1897), p. 392. — Bougault und Bourdier. C. r., *147*, 1311 (1909). — Bougault, Journ. Pharm. Chim. (6), *30*, 10 (1909). — C. r., *150*, 874 (1910). Estolide.

teilweise durch Auskochen mit Alkohol befreite Produkt mit Natronkalk nach der Methode von Hell[1] behandelt.

Das scheint uns der Schlüssel für die Angabe von Sanders zu sein, daß das Candelillawachs Myricylalkohol enthalte.

Wenn dieser Forscher, wie das in der Fettchemie üblich ist, zum Nachweis von Alkoholen die Hell'sche Reaktion ausgeführt hat, so mußte er zu einer Substanz vom Schmelzpunkt der Melissinsäure gelangen, die beim Verestern ein Derivat vom Schmelzpunkt des Melissinsäureesters gab — nichts liegt näher, als anzunehmen, daß dieser »Melissinsäure« ursprünglich vorhanden gewesener Myricylalkohol zugrunde gelegen habe.

Was nun die Formel dieses zweiten Bestandteiles des Candelillawachses anbelangt, so führen die analytischen Daten zu $C_{30}H_{58}O_3$, wie die folgende Zusammenstellung ergibt:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{58}O_3$
C (Im Mittel)...	76·9	77·2
H (Im Mittel)...	12·4	12·4
K	7·7	7·6

Ein Oxylakton der gleichen Formel, vom Schmelzpunkt 86° und nahezu den gleichen Eigenschaften haben nun Darmstaedter und Lifschütz[2] aus dem Wollfett isoliert und Lanocerinsäurelakton genannt. Mit dieser Substanz muß unser Oxylakton, wenn nicht identisch, so doch isomer sein.

Das Candelillawachs setzt sich demnach aus

18 bis 20% Harz,
74 bis 76% Dotriacontan und
5 bis 6% Oxylakton $C_{30}H_{58}O_3$ (Lanocerinsäurelakton?)

zusammen. Es besitzt alle Eigenschaften eines richtigen Wachses, aber seine chemische Zusammensetzung entspricht nicht der, welche die übliche Definition der Wachse, »Ester

[1] A. *223*, 269, 274, 295 (1884).
[2] Berl. Ber., *29*, 1474 (1896).

von hochmolekularen Fettsäuren mit hochmolekularen Alkoholen, mit meist geringem Nebengehalt an Kohlenwasserstoffen«, voraussetzt.

Es gleicht bezüglich seines hohen Kohlenwasserstoffgehaltes dem Flachswachs, vorausgesetzt, daß die Angaben über dieses Wachs richtig sind, was wir zu untersuchen begonnen haben.

Über eine neue Synthese des Carbostyrils

von

Hans Meyer und **Robert Beer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

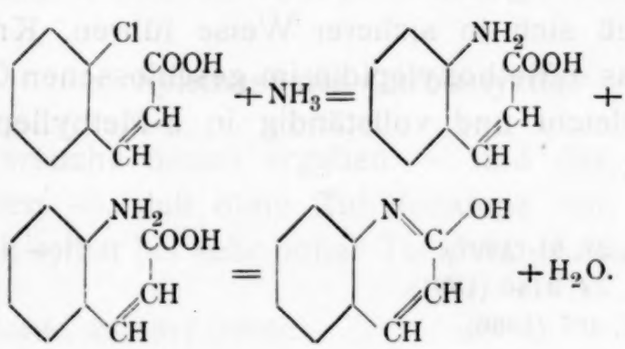
(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Wenn es auch schon auf mehrfachem Wege gelungen ist, die Synthese des Oxychinolins auszuführen, so ist doch keine der angegebenen Methoden derart expeditiv, daß es nach ihr gelänge, Carbostyril auf bequeme Art oder in größerer Menge darzustellen; dies äußert sich auch in den hohen Preisen, die für dieses Präparat in den Händlerkatalogen ausgesetzt sind.

Es wird daher das nachfolgend beschriebene Verfahren, welches das Carbostyril zu einer leicht zugänglichen Substanz macht, ein gewisses Interesse beanspruchen dürfen.

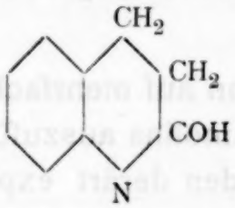
Wir gingen vom *o*-Chlorbenzaldehyd aus, beziehungsweise von der aus dem Aldehyd nach Perkin's Reaktion dargestellten *o*-Chlorzimtsäure.

Erhitzt man letztere unter Druck mit wässerigem Ammoniak unter Zusatz von Kupferpulver oder Kupfersalzen, so wird sie primär in ein Gemisch der isomeren Aminozimtsäuren verwandelt, die bei höherer Temperatur vollständig unter Verlust von Wasser in Carbostyril übergehen:



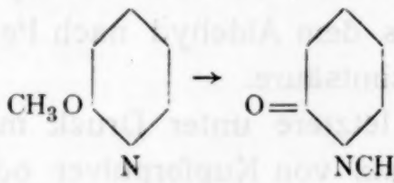
Die Ausbeute an Carbostyril ist bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen eine vorzügliche, dagegen gelingt es bemerkenswerterweise nicht, die Reaktion so zu gestalten, daß man halbwegs befriedigende Ausbeuten an freier Aminozimtsäure erhält; wohl hauptsächlich deshalb, weil die Isolierung der Säure, wie weiter unten ausgeführt wird, ohne Veränderung (wenigstens der Cisform) derselben große Schwierigkeiten bietet.

Geht man statt von der Chlorzimtsäure von der zugehörigen Chlorproprionsäure aus, so erhält man in vollkommen glatter Reaktion Hydrocarbostyril,



das mit allen in der Literatur für diese sehr stabile Substanz angeführten Eigenschaften erhalten wird.

Der eine von uns hat vor längerer Zeit angegeben,[1] daß ihm die Umlagerung des nach v. Pechmann und Baltzer[2] stabilen α-Methoxypyridins durch Erhitzen auf 290° gelungen sei:



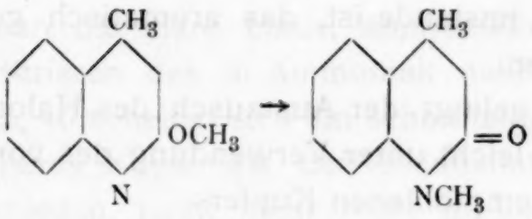
Allerdings konnte das Reaktionsprodukt nicht in reiner Form isoliert werden, was durch die relativ leichte Zersetzlichkeit des Pyridons begründet ist; aber der Beweis einer Methylwanderung ließ sich in sicherer Weise führen. Knorr[3] hat bekanntlich das α-Methoxylepidin im geschlossenen Gefäße bei 280 bis 290° leicht und vollständig in *n*-Methyllepidon umlagern können:

---

[1] Monatsh., *28*, 61 (1907).

[2] Berl. Ber., *24*, 3146 (1891).

[3] Ann., *236*, 107 (1886).



Es erschien deshalb interessant, zu untersuchen, wie das nicht weiter substituierte Sauerstoffderivat des Carbostyrils selbst sich verhalten werde, von dem auch v. Pechmann und Baltzer sagen, daß es durchaus nicht umgelagert werden könne.

Unsere Versuche haben nun ergeben, daß der Sauerstoff-Methyläther des Carbostyrils, den wir nach der von dem einen von uns angegebenen Weise[1] mit Dimethylsulfat erhalten haben, ganz außerordentlich leicht, schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade, ja sogar beim langen Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in den schön krystallisierenden Stickstoff-Äther umgelagert wird, von dem er leicht auf Grund seiner Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen getrennt werden kann.

Ob und inwieweit auf diese Umlagerung das Licht von Einfluß ist, bleibt einer weiteren Untersuchung vorbehalten: jedenfalls liegt es nahe anzunehmen, daß unkontrollierte Nebenumstände die Verschiedenheit unserer und der Pechmann-Baltzer'schen Resultate bedingen. Ist man doch, namentlich in letzter Zeit, immer wieder auf den großen und oft entscheidenden Einfluß aufmerksam geworden, den Katalysatoren und unbeachtete Energiequellen auf den quantitativen und qualitativen Verlauf der Reaktionen haben.

Soviel steht vorläufig nur fest, daß das Material, mit dem wir jetzt zu arbeiten in der Lage waren, soweit dies experimentell garantiert werden kann, reiner gewesen ist als alles bisher verwendete.

Synthese des Carbostyrils.

Vorversuche hatten ergeben — und das war eigentlich zu erwarten —, daß ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren Ammoniak selbst bei sehr hoher Temperatur und sehr starken

[1] Monatsh., *26*, 1317 (1905).

Drucken nicht imstande ist, das aromatisch gebundene Chlor zu substituieren.

Dagegen gelingt der Austausch des Halogens gegen die Aminogruppe leicht unter Verwendung des von Ullmann für diese Zwecke empfohlenen Kupfers.

50 *g* Chlorzimtsäure werden mit 5 *g* Naturkupfer und 250 cm^3 konzentrierten Ammoniaks 7 bis 8 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde die blaue ammoniakalische Lösung von einem schwarzbraunen, mit Krystallen durchzogenen Rückstande getrennt und mit Salzsäure übersättigt. Es fiel eine reichliche Menge eines flockigen Niederschlages, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als unveränderte Chlorzimtsäure erwies.

Der Rückstand (*A*) wurde mit Wasser ausgekocht und ging dabei bis auf geringe Mengen von Harz und Kupfer, respektive organischen Kupferverbindungen in Lösung. Beim Erkalten schieden sich die charakteristischen, langen feinen Nadeln des Carbostyrils in reichlicher Menge aus.

Aminozimtsäure konnte bei diesem Versuche nicht nachgewiesen werden.

Es wurde nun in gleicher Weise operiert, aber die Erhitzungsdauer auf 30 Stunden erstreckt. Nunmehr war keine unveränderte Chlorzimtsäure mehr vorhanden und die Ausbeute an Carbostyril eine vollkommen befriedigende.

Die vollständige Reinigung dieser Substanz, die fast ohne störende Nebenprodukte entsteht, gelingt leicht durch Umkrystallisieren aus viel Wasser oder aus Alkohol.

Arbeitet man bei niedrigerer Temperatur, am besten bei 125 bis 130°, so wird, immer neben mehr oder weniger großen Mengen von Carbostyril, Orthoaminozimtsäure erhalten.

Die Anwesenheit auch von Spuren der Aminozimtsäuren läßt sich leicht an der intensiven blaugrünen Fluoreszenz erkennen, welche die Lösungen dieser Substanz in Äther oder Essigester besitzen.

Es hat aber große Mühe gekostet, diese Substanz, die als amphoterer Elektrolyt mit Säuren und Basen unter Salzbildung reagiert, zu isolieren.

Dampft man die klare blaue, ammoniakalische Lösung nach dem Abfiltrieren des in Ammoniak nahezu unlöslichen Carbostyrils ein, so scheidet sich ein schmutziggrünes, äußerst schwer zerlegbares Kupfersalz der Aminozimtsäure ab, das einmal abgeschieden, nicht mehr recht in Lösung gebracht werden kann.

Zur Isolierung von Aminosäuren sind verschiedene Methoden angegeben worden; so Digerieren mit einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat oder Kaliumalaun; man kann wohl auf diese Art einen Teil der Aminozimtsäure abtrennen, aber die Abscheidung ist sehr unvollständig und recht mühsam, da stets mitgefallene anorganische Bestandteile durch wiederholte Extraktion mit Essigester entfernt werden müssen.

Wir haben schließlich in nachfolgender Weise befriedigende Resultate erhalten. Die ammoniakalische, kupferhaltige Lösung wird nur so weit abgedampft, daß die Hauptmenge des Ammoniaks entfernt und dadurch noch in Lösung gehaltenes Carbostyril vollständig zum Ausfallen gebracht wird, ohne daß aber die Ausscheidung des aminozimtsauren Kupfers erfolgt.

Dann wird Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet und die vom Schwefelkupfer befreite Lösung in einem guten Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft.

Dabei scheidet sich die Aminozimtsäure, durch etwas Harz verunreinigt, ab und kann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus warmem Wasser rein erhalten werden.

Die so erhaltene Säure zeigt sich nun in manchen Punkten verschieden von jener, die man durch Reduktion der gewöhnlichen Orthonitrozimtsäure erhält; letztere konnten wir stets ohne Schwierigkeit isolieren, wenn wir ihre alkalischen Lösungen vorsichtig mit Salzsäure versetzten. Die aus der Chlorzimtsäure entstandene Aminosäure ist aber in Wasser viel leichter löslich, so daß es nicht gelingt, sie auf diese Weise abzuscheiden.

Auch die Überführung der Säure in Cumarin ist uns nicht oder doch nur in äußerst unvollständiger Weise gelungen. Wenn wir auch imstande waren, die Säure zu diazotieren, was auch durchaus nicht so glatt erfolgt, als nach den Literaturangaben zu erwarten stand und als es uns mit der aus

Nitrozimtsäure erhaltenen Aminozimtsäure auch wirklich möglich war, so war das nach dem Verkochen erhaltene Produkt nicht mit Orthocumarsäure zu identifizieren, respektive enthielt nur sehr wenig davon, und der Versuch zur Umwandlung dieser Substanz in Cumarin nach dem Verfahren von Ebert[1] ließ gerade nur Spuren des letzteren entstehen.

Nach dem Erscheinen der schönen Arbeit von Stoermer und Heymann[2] über die Bestimmung der Konfiguration der stereoisomeren Zimtsäuren haben wir diese Versuche nicht weiter fortgesetzt und möchten nur darauf hinweisen, daß es offenbar außer der Cis- und der einen Transform der Aminozimtsäure, die bis jetzt bekannt sind (erstere allerdings nur in Form von Salzen), noch mindestens eine Transform geben muß, der auch eine der gewöhnlichen Orthocumarsäure nicht völlig gleichende Oxysäure entspricht.

In ihrem Äußern gleicht übrigens die Aminozimtsäure der aus Nitrozimtsäure erhaltenen. Sie verändert sich auch beim vielmonatigen Stehen nicht und geht weder in wässeriger Lösung noch mit Salzsäure gekocht in Carbostyril über, wohl aber beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck auf 130° übersteigende Temperaturen. Der nie ganz scharfe Schmelzpunkt konnte nicht über 150° gebracht werden, liegt also einige Grade tiefer als der der Säure aus Orthonitrozimtsäure.

Carbostyril-*o*-Methyläther.

Wie der eine von uns angegeben hat, läßt sich der Sauerstoffäther des Carbostyrils mittels Diazomethans und mittels Dimethylsulfats leicht darstellen.

Wir haben auf letzterem Wege größere Mengen der Substanz dargestellt und durch wiederholte Destillation mittels Wasserdampfes gereinigt.

Der Äther ist auch im reinsten Zustande schwach gelblich. Frisch bereitet ist er mit Wasserdämpfen vollkommen flüchtig; wird er aber ohne Anwendung des Vakuums destilliert oder nur längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert, so wird er

[1] Ann., *226*, 351 (1884).

[2] Berl. Ber., *45*, 3099 (1912).

zum Teil in den isomeren Stickstoffäther verwandelt. Als eine Probe längere Zeit in verschlossenem Gefäße dem Sonnenlichte ausgesetzt gestanden hatte, hatten sich auch in ihr Krystalle des festen Isomeren abgeschieden.

Ebenso war ein Präparat, das der eine von uns im Jahre 1905 dargestellt hatte und das seither in einem zugeschmolzenen Röhrchen im dunklen Präparatenschranke aufbewahrt worden war, fast vollständig nach 7 Jahren (wahrscheinlich aber schon viel früher!) in den Stickstoffäther übergegangen. Das betreffende Präparat hatte seinerzeit bei der Methoxylbestimmung vollkommen richtige Zahlen gegeben.

Hydrocarbostyril.

Behandelt man an Stelle von Chlorzimtsäure Orthochlorphenylpropionsäure in der oben beschriebenen Weise mit Ammoniak und Kupferpulver unter Druck, so ist nach 30stündigem Erhitzen auf 140 bis 160° alles Chlor eliminiert und in nahezu quantitativer Menge eine in schönen schwachgelben Nadeln krystallisierende Substanz entstanden, die sich nach einmaligem Umkrystallisieren als chemisch reines Hydrocarbostyril erwies. Schmelzpunkt 163°, wie in der Literatur angegeben.

Es gelang weder beim Carbostyril, noch beim Hydrocarbostyril durch Einwirkenlassen von salpetriger Säure zum Cumarin, beziehungsweise Hydrocumarin zu gelangen, dagegen ist uns diese Synthese, wie aus einer folgenden Mitteilung ersichtlich, auf einem Umwege geglückt.

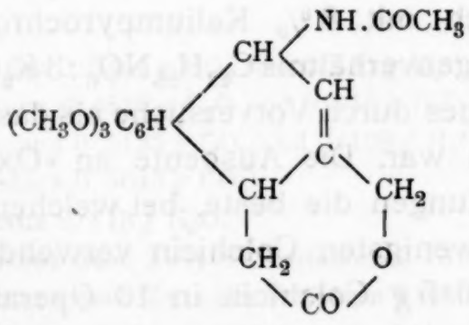
Über das Oxycolchicin

von

S. Zeisel und **A. Friedrich.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1913.)

Durch energische Oxydation des Colchicins $C_{22}H_{25}NO_6$ mit alkalischem Kaliumpermanganat erhielt A. Windaus[1] eine Trimethoxy-*o*-phtalsäure, welche er zunächst für ein Derivat des Oxyhydrochinons ansah, später[2] jedoch als den Trimethyläther der Pyrogallol-*o*-dicarbonsäure erkannte. Dem Colchicin viel näher steht das N-acetylcolchid $C_{18}H_{21}NO_6$, welches Windaus[3] durch schonendere Behandlung der N-acetyltrimethylcolchicinsäure (Colchicëin) $C_{21}H_{23}NO_6$ mit demselben Oxydationsmittel erhielt und auf Grund seiner sonstigen Beobachtungen über Colchicinabkömmlinge als



ansprechen durfte.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution des Colchicins schien es wünschenswert, ein Oxydationsprodukt desselben kennen zu lernen, welches noch weniger abgebaut ist als das

---

[1] Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch., Jahrg. 1910, 2. Abh.

[2] Briefliche Mitteilung an Zeisel vom 6. Dezember 1912.

[3] L. c., Jahrg. 1911, 2. Abh.

Acetocolchid. Im Verlaufe eines längeren, das Colchicin betreffenden Briefwechsels konnte nun der eine von uns Herrn Windaus mitteilen, daß wir eine solche Substanz $C_{22}H_{23}NO_7$, das Oxycolchicin der vorliegenden Mitteilung, bereits 1890 dargestellt und soweit untersucht haben, als dies die Beschaffenheit der Verbindung und die damals zur Verfügung stehende geringe Menge derselben zuließen. Herr Windaus hat uns veranlaßt, über diese unsere bisher noch nicht veröffentlichten Beobachtungen zu berichten, was nun im Nachstehenden geschieht.[1]

Wässerige Lösungen von reinem Colchicin wurden mit der üblichen aus Kaliumpyrochromat, Schwefelsäure und Wasser bestehenden Oxydationsmischung in kleinen Kolben zusammengebracht und ohne Rücksicht auf die dabei auftretende orangefarbige harzige Fällung unter kräftigem Schütteln über freier Flamme rasch zum Kochen erhitzt. Einige Zeit, nachdem sich die erwähnte Ausscheidung gelöst hatte, schied sich unter heftigem Stoßen ein bräunlich gefärbtes krystallinisches Produkt aus. Die Operation wurde unterbrochen, sobald die Flüssigkeit grün geworden war. Für je eine Operation wurden 0·65 bis 3·4 *g* Colchicin in 7 bis 14 prozentiger Lösung, Oxydationsgemisch mit 8% Kaliumpyrochromat verwendet und stets das Mengenverhältnis $C_{22}H_{25}NO_6 : 3\,K_2Cr_2O_7 : 15\,H_2SO_4$ eingehalten, welches durch Vorversuche als das zweckmäßigste befunden worden war. Die Ausbeute an »Oxycolchicin« war bei jenen Darstellungen die beste, bei welchen zu den Einzeloperationen am wenigsten Colchicin verwendet worden war. So wurden aus 6·5 *g* Colchicin in 10 Operationen 2 *g* oder 30·8% des Ausgangsmaterials an Oxycolchicin gewonnen, während 11·7 *g* des Alkaloids in 9 Operationen eine Ausbeute von 3·2 *g* oder 27·4% und 27·2 *g* Colchicin, in 8 Operationen 5·9 *g* oder 21·7% an krystallisiertem Oxydat ergaben.

---

[1] Der Inhalt unserer jetzigen Mitteilung deckt sich im wesentlichen mit dem einer Dissertation, welche von A. Friedrich 1890 der philosophischen Fakultät der Universität in Wien als Manuskript vorgelegt wurde.

Behufs Gewinnung flüchtiger Oxydationsprodukte wurde das Kölbchen, in welchem die Reaktion vor sich ging, durch einen nicht zu kurzen Kautschukschlauch mit einem nach abwärts gerichteten Kühler derart verbunden, daß das Schütteln während des Kochens nicht behindert war. Die so gewonnenen Destillate wurden mit jenem vereinigt, welches nach Vereinigung der Reaktionsmassen einer Anzahl zusammengehöriger Einzeloperationen, Abfiltrieren der krystallinischen Ausscheidungen und Destillieren der grünen Lösung unter entsprechendem Ersatz des übergegangenen Wassers bis zur Erschöpfung an flüchtigen sauren Substanzen erhalten worden war. In einzelnen Fällen wurde — immer mit positivem Erfolge — während der Oxydation auf Kohlendioxyd geprüft. Aus den grünen Destillationsrückständen vermochten wir, abgesehen von der qualitativ nachgewiesenen Oxalsäure, kein krystallisiertes Umwandlungsprodukt des Colchicins zu gewinnen.

Das aus einer Anzahl gleichgeführter Operationen stammende Oxycolchicin wurde mit kaltem Wasser gewaschen und anfangs aus 50-prozentigem, später aus 25-prozentigem Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet, nur einmal im Vakuum über Schwefelsäure. Die Verbrennungen wurden im offenen Rohre mit gekörntem Bleichromat und vorgelegtem Bleidioxyd ausgeführt.

Es ergaben:

I. 0·234 *g* Substanz 0·5445 *g* CO_2 und 0·121 *g* H_2O.
II. 0·207 *g* Substanz 0·4815 *g* C_2O und 0·115 *g* H_2O.
III. 0·2205 *g* Substanz 0·5135 *g* CO_2 und 0·109 *g* H_2O.
IV. 0·2415 *g* Substanz 0·5643 *g* CO_2.
V. 0·221 *g* Substanz 0·113 *g* H_2O.
VI. 0·2285 *g* Substanz nach Zeisel's Verfahren 0·5152 *g* AgJ.
VII. 0·2221 *g* Substanz nach Zeisel's Verfahren 0·4993 *g* AgJ.
VIII. 0·1965 *g* vakuumtrockene Substanz nach Zeisel's Verfahren 0·4360 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	im Mittel
C	63·46	63·44	63·51	63·69	—	—	—	—	63·42
H	5·73	6·19	5·51	—	5·96	—	—	—	5·86
OCH_3	—	—	—	—	—	29·80	29·72	29·30	29·60

	Berechnet für	
	$C_{22}H_{23}NO_7$	$C_{22}H_{25}NO_7$
C	63·91	63·60
H	5·58	6·04
OCH_3	30·02	29·88

Die analytischen Werte an sich gestatten keine sichere Entscheidung zwischen den Formeln $C_{22}H_{23}NO_7$ und $C_{22}H_{25}NO_7$. Der Umstand, daß für das Colchicin die Zusammensetzung $C_{22}H_{25}NO_6$ sichergestellt erscheint und demselben der Charakter eines Aldehyds nicht zukommt, sowie auch die Art des angewandten Oxydationsmittels sprechen zu Gunsten der wasserstoffärmeren Formel.

Das Oxycolchicin krystallisiert in schwach gelblichen mikroskopischen Prismen von parallelepipedischem Habitus. Es ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser. Die Gegenwart von Säuren und Alkalien erhöht die Löslichkeit in heißem Wasser. Kalter Alkohol löst die Substanz ziemlich gut, heißer Alkohol und Chloroform reichlich. Die Substanz schmilzt nach sorgfältigem Trocknen bei 266 bis 268° C, nach weniger sorgfältiger Trocknung bei 251° C.

Beim Zerdrücken von Kryställchen des Oxycolchicins unter konzentrierter Schwefelsäure tritt eine schön smaragdgrüne Färbung auf, durch Olivgrün in Braun übergehend. In konzentrierter Salpetersäure löst sich die Verbindung tief karminrot, mit nachfolgender Verfärbung in Violett und schließlich Braun.

Von flüchtigen Säuren wurden in den oben bei Beschreibung des Oxydationsverfahrens erwähnten Destillaten bloß Essigsäure und Ameisensäure vorgefunden, von denen die erstere unzweifelhaft — wenigstens zum Teil — ihre Entstehung dem im Colchicin präformierten Acetylreste verdankt, letztere hingegen aus den Methoxylgruppen der Muttersubstanz bei weitgehender Oxydation eines beträchtlichen Anteiles derselben hervorgegangen ist.

Das von einer größeren Zahl von Einzeloperationen stammende Destillat wurde mit titrierter Kalilauge genau neutralisiert. Nach genügender Einengung wurden aus dem Salzgemenge die Säuren durch sukzessiven Zusatz von je einem Viertel der dem verbrauchten Kali äquivalenten Menge Schwefelsäure,

darauffolgende Destillation bis zur Trockene (zum Schlusse im Ölbade) in vier Fraktionen in Freiheit gesetzt. Da die beiden ersten Fraktionen bei einem mit einer kleinen Menge derselben ausgeführten Vorversuche ammoniakalische Silberlösung nicht reduzierten, wurden sie mittelst Silbercarbonat in Silbersalze übergeführt. Diese — platte, schwach graue Krystallnadeln — wurden analysiert. 0·118 *g* Silbersalz der I. Fraktion lieferten, vakuumtrocken verascht, 0·0762 *g* = 64·58% Ag; 0·225 *g* Silbersalz der II. Fraktion ergaben nach gleicher Behandlung 0·1452 *g* = 64·33% Ag. Essigsaures Silber enthält 64·67% Ag. Die III. Fraktion zeigte gegen ammoniakalische Lösung von Silbernitrat schwach, die IV. stark reduzierende Wirkung. Letztere lieferte mittelst Baryumcarbonat ein in Nadeln krystallisierendes Baryumsalz, von welchen 0·4989 *g*, bei 130° C. getrocknet, 0·5114 *g* $BaSO_4$ ergaben, entsprechend 60·33% Ba. Ameisensaures Baryum enthält 60·38% Ba.

Die Einwirkung von Salzsäure auf Oxycolchicin verläuft augenscheinlich analog der desselben Agens auf Colchicin. Wir vermochten die Abspaltung von Essigsäure und das Auftreten der grünen, gegen Salzsäure beständigen Eisenreaktion zu konstatieren, Erscheinungen, die ja auch den Übergang von Colchicin in Colchiceïn und weiterhin in Trimethylcolchicinsäure usw. begleiten. Aber es war uns nicht möglich, die den genannten Colchicinabkömmlingen entsprechenden je ein Sauerstoffatom mehr enthaltenden Umwandlungsprodukte des Oxycolchicins zu fassen. Unser Mißerfolg ist teils auf die ungünstigen Eigenschaften der betreffenden Umwandlungsprodukte des Oxycolchicins, teils auf die kleinen Quantitäten des letzteren zurückzuführen, die wir verarbeiten konnten.

Oxycolchicin wurde mit mäßig konzentrierter Salzsäure längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Die entstandene gelbe Lösung wurde aus dem Ölbade bis auf einen kleinen Rest abdestilliert, das Destillat über Silbercarbonat kochend eingeengt und heiß filtriert. Teils beim Abkühlen, teils beim Verdunsten wurden aus dem Filtrat die charakteristischen Krystalle des Silberacetats erhalten, welche jedoch ihrer geringen Menge wegen nicht analysiert wurden. Aus dem Destillationsrückstande schied sich beim Erkalten eine braune, amorphe Substanz aus, deren Filtrat an Chloroform ein braunes Harz abgab, während die mit Chloroform erschöpfte, noch immer gelbe Lösung nach dem Abdampfen einen gummiartigen Rückstand hinterließ. An einem Teile des Filtrates des freiwillig ausgeschiedenen Harzes wurde mittelst Ferrichloridlösung die oben erwähnte schmutziggrüne, auf Zusatz von Salzsäure reiner grün werdende Färbung beobachtet.

Oxycolchicin löst sich in kalter Kalilauge nicht, besitzt daher nicht die Eigenschaften einer Säure. Nach längerem

Kochen tritt allmählige Lösung ein, ohne daß sich beim Erkalten wieder etwas ausscheidet. Es konnte festgestellt werden, daß dabei Methylalkohol und Essigsäure entstehen. Auch hier ließen sich gut definierte Produkte der stattgefundenen Entmethylierung und Entacetylierung des Oxycolchicins nicht gewinnen.

Oxycolchicin wurde in Wasser suspendiert, das Anderthalbfache der äquimolekularen Menge an Kaliumhydroxyd hinzugefügt und so lange am Rückflußkühler gekocht, bis die bernsteingelbe Lösung auch nach dem Erkalten klar blieb. Durch Abdestillieren von zwei Dritteln der Flüssigkeit und Wiederholung dieser Operation mit den gewonnenen Destillaten, bis der letzt übergegangene Anteil nur mehr wenige Kubikzentimeter betrug, wurde der etwa entstandene Methylalkohol konzentriert. Ein Teil des letzten Destillates erzeugte, dem Zeisel'schen Verfahren unterworfen, Jodsilber. Der erste Destillationsrückstand ließ auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen gelben amorphen Niederschlag fallen, dessen Filtrat unter wiederholter Erneuerung des übergegangenen Wassers — zum Schlusse jedesmal aus dem Ölbade — abdestilliert wurde. Aus dem saueren Destillate konnte in bekannter Weise eine kleine Menge eines Silbersalzes vom Aussehen und dem Metallgehalte des Silberacetats gewonnen werden. 0·060 *g* Silbersalz lieferten 0·039 *g* = 65·00% Ag. Aus dem vorhin erwähnten amorphen Niederschlage konnte keine analysenfähige Substanz erhalten werden.

Wir konnten endlich noch feststellen, daß unser Oxycolchicin durch Hydroxylamin verändert wird. Das so entstandene Reaktionsprodukt vermochten wir jedoch nicht zur Analyse zu bringen.

1 *g* Oxycolchicin wurde in Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Dabei trat unter merklicher Erwärmung Orangefärbung ein. Nach Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion, viertelstündigem Kochen am Rückflußkühler und Abdestillieren des Alkohols wurde ein honigartiger Destillationsrückstand erhalten, welcher sich klar in Wasser löste und auf Zusatz von Salzsäure einen flockigen gelben Niederschlag lieferte, aus welchem ebensowenig wie aus dessen Filtrat ein krystallisierbares Produkt abgeschieden werden konnte.

Aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Oxycolchicins scheint uns hervorzugehen, daß es aus dem Colchicin entsteht, indem ein $>CH_2$-Rest desselben zu $>C=O$ oxydiert wird.

Die weitere Untersuchung des Oxycolchicins wurde Herrn A. Windaus überlassen.

Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf β-Aminokrotonsäureester und β-carbäthoxylierten Aminokrotonsäureester

von

Ernst Philippi.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1913.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit A. Uhl den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäuremethylester studiert[1] und haben wir bei dieser Gelegenheit gefunden, daß sich in der Literatur eine einzige Angabe über die Anlagerung von Ammoniak an eine Estergruppe findet.

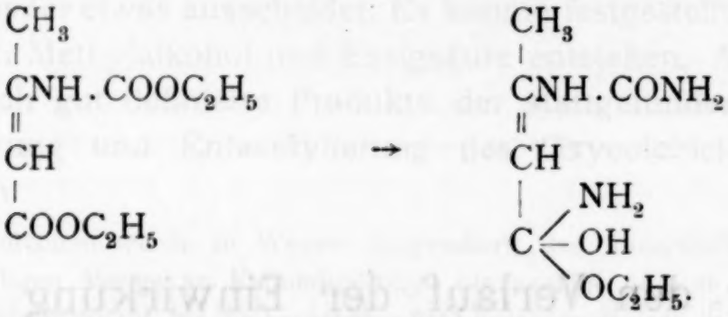
Meister[2] hat die Einwirkung von Urethan auf Acetessigester untersucht und gelangte dabei zum carbäthoxylierten β-Aminokrotonsäureester, dessen Struktur er einwandfrei sicherstellte. Als er nun auf diesen Ester gesättigtes alkoholisches Ammoniak bei etwa 140° einwirken ließ, wurden nicht, wie zu erwarten war, beide Estergruppen in Amidgruppen umgewandelt, sondern er erhielt ein Produkt, das noch eine Estergruppe enthielt und dennoch drei Stickstoffe im Molekül hatte. Dasselbe zeigte den Schmelzpunkt 131°.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *34*, 717 (1913).

[2] Ann., *244*, 242 (1887).

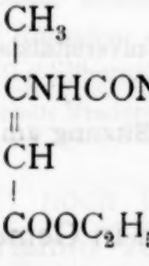
Meister erklärte den Reaktionsverlauf folgendermaßen:



Er nimmt also an, daß sich das Ammoniak an die eine Estergruppe in einer Weise anlagert, die etwa der Anlagerung an Aldehyde zum Aldehydammoniak entspricht.

Zur Stützung seiner Auffassung führt Meister folgende Tatsachen an:

Derselbe Körper vom Schmelzpunkt 131° entsteht auch durch Behandlung des von Behrend dargestellten



β-Uramidokrotonsäureesters[1] mit Ammoniak, folglich muß die Estergruppe des Urethanrestes amidiert worden sein und das Äthoxyl aus dem Acetessigesterreste stammen.

Wenn man das Meister'sche Produkt mit überschüssigem Alkohol im Rohr erhitzt, so wird der carbäthoxylierte β-Aminokrotonsäureester zurückgebildet, außerdem ist die Ausbeute an amidiertem Produkt nie theoretisch, sondern bleibt immer ein Teil des carbäthoxylierten β-Aminokrotonsäureesters unverändert; es muß also ein Gleichgewichtszustand zwischen den vier Körpern herrschen:

carbäthoxylierter β-Aminokrotonsäureester + NH_3 ⇄ Meister'scher Körper + C_2H_5OH.

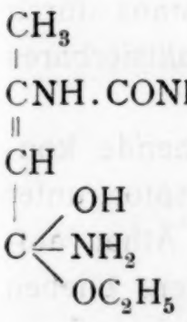
Bei Behandlung mit Säuren oder beim Kochen mit Wasser findet vollständige Zersetzung statt, und zwar konnte Meister

[1] Behrend, Ann., *229*, 1 (1885).

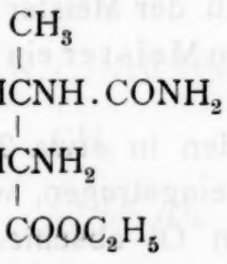
als Spaltungsprodukte Aceton, Harnstoff, Ammoniak, Alkohol und Kohlensäure nachweisen. Bei der Einwirkung von siedenden Alkalien findet nicht sofort vollständige Zersetzung statt, denn Meister beobachtete hierbei die Entstehung eines Öles, das er nicht zur Krystallisation bringen konnte und dessen Analyse keine brauchbaren Werte ergab.

Alle angeführten Tatsachen sind vollkommen mit der von Meister angegebenen Struktur vereinbar, doch schließen dieselben andrerseits die Möglichkeit nicht aus, daß sich das Ammoniak auch an die Doppelbindung angelagert haben könnte, wobei die Aminogruppe an das α- oder das β-Kohlenstoffatom treten könnte. Es ist also dann zwischen den folgenden drei Strukturformeln zu entscheiden:

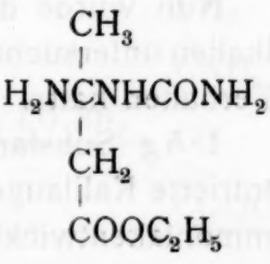
I.



II.



III.



Ich stellte die Meister'sche Substanz auf dem Wege über den β-carbäthoxylierten Aminokrotonsäureester dar und kann alle Angaben Meister's über Schmelzpunkt, Ausbeuten usw. vollkommen bestätigen. Ich möchte nur erwähnen, daß, während Meister das Produkt als unlöslich in kaltem Wasser bezeichnete, sich mein Produkt, wenn es sehr fein verteilt war, langsam, aber nicht unbeträchtlich in kaltem Wasser löste und beim Eindunsten der Lösung unverändert wieder auskrystallisierte.

Die Bruttoformel $C_7H_{15}O_3N_3$ ist zweifellos richtig:

I. 4·77 *mg*: 3·28 *mg* H_2O; 7·76 *mg* CO_2.

II. 2·165 *mg*: 0·431 *cm*³ N (744 *mm*, 24°).

III. 0·1028 *g*: 0·1303 *g* AgJ.

In 10 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_{15}O_3N_3$
	I.	II.	III.	
C	44·37	—	—	44·42
H	7·70	—	—	7·92
N	—	22·40	—	22·23
OC_2H_5	—	—	24·28	23·80

Wenn man die Meister'sche Substanz in wenig verdünnter kalter Salzsäure löst und konzentrierte Platinchloridlösung im Überschuß hinzufügt, so fällt momentan Ammoniumchloroplatinat aus (26·48 *mg* gaben 11·58 *mg* Pt, gefunden 43·73% Pt, berechnet 43·91%). Aus dem Filtrate konnte kein krystallisiertes Platinsalz gewonnen werden. Auch dieser Versuch ist ein Beweis für die überaus große Zersetzlichkeit der Substanz selbst mit verdünnter Säure in der Kälte.

Nun wurde der Abbau der Meister'schen Substanz durch Alkalien untersucht, bei dem Meister ein nicht krystallisierbares Öl erhalten hatte.

1·5 *g* Substanz wurden in etwa 25 cm^3 kochende konzentrierte Kalilauge (1 : 1) eingetragen, wobei sich sofort unter Ammoniakentwicklung ein Öl abschied, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdunsten des Äthers blieben 0·9 *g* prachtvolle Krystallspieße zurück, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzpunkt 33 bis 34° zeigten und sich als Aminokrotonsäureäthylester (F. P. 34°) erwiesen.

I. 6·13 *mg*: 4·56 *mg* H_2O; 12·57 *mg* CO_2.
II. 5·185 *mg*: 0·490 cm^3 N (742 *mm*, 21°).

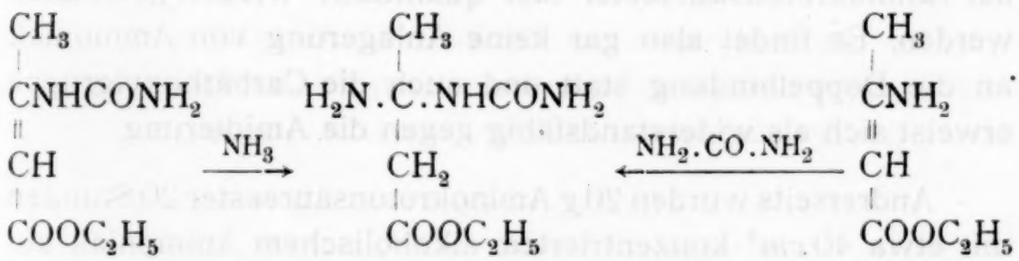
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{11}O_2N$
	I.	II.	
C	55·92	—	55·77
H	8·33	—	8·59
N	—	10·71	10·85

Die Bildung von Aminokrotonsäureester läßt sich aus allen drei fraglichen Strukturformeln erklären und ist also auf

diese Weise ein Strukturbeweis ausgeschlossen. Auch die Einwirkung von verdünnter Lauge, es wurde genau 1 Mol $^n/_{10}$ alkoholische Lauge auf 1 Mol Meister'sches Produkt verwendet, führte zu keinem Ergebnis. Es wurde das Produkt unverändert wieder zurückgewonnen.

Einen klaren Beweis dafür zu erbringen, daß der Substanz die Struktur eines β - Amino - β - Uramidobuttersäureesters (Formel III) zukommt, gelang erst durch Synthese derselben aus β-Aminokrotonsäureester und Harnstoff. Daß der Harnstoffrest in diesem Ester sich in der β-Stellung befindet, dafür ist die Tatsache beweisend, daß der Meister'sche Körper aus dem β-Uramidokrotonsäureester Behrend's entsteht; der Beweis für die β-Stellung der Aminogruppe ist durch die Synthese aus β-Aminokrotonsäureester und Harnstoff geliefert.



4 *g* β-Aminokrotonsäureester wurden mit 2·5 *g* Harnstoff und 20 cm^3 absolutem Alkohol mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von β-Amino-β-Uramidobuttersäureester. Ausbeute etwa 4 *g*.

Das mit Wasser gewaschene Produkt zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 131°, der durch Zusatz von Meister'schem Körper keine Depression zeigte.

3·085 *mg*: 0·617 cm^3 N (746 *mm*, 24°).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}O_3N_3$
N	22·56	22·23

Mit dieser Arbeit ist ein neues Beispiel von Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung erbracht, das vielleicht deshalb von besonderem Interesse ist, weil hier die Aminogruppe trotz des Vorhandenseins des Harnstoffrestes am gleichen Kohlenstoffatom, in die β-Stellung zur Carbäthoxylgruppe tritt. Außerdem zeigte sich, daß Harnstoff sich in gleicher Weise wie Ammoniak, ebenfalls an die Doppelbindung anlagert.

Noch einige Beobachtungen, die mir sonderbar erscheinen: Wenn man Aminokrotonsäureester mit einem großen Überschuß (etwa die doppelte Gewichtsmenge) von reinem, verflüssigtem Ammoniak im Einschlußrohr mehrere Tage stehen läßt, was doch sicherlich eine energische Form der Amidierung darstellt, so tritt anscheinend gar keine Reaktion ein und es kann der Aminokrotonsäureester fast quantitativ wieder gewonnen werden. Es findet also gar keine Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung statt und auch die Carbäthoxylgruppe erweist sich als widerstandsfähig gegen die Amidierung.

Andrerseits wurden 20 *g* Aminokrotonsäureester 20 Stunden mit etwa 40 cm^3 konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170° erhitzt, wobei außer einem großen Teil unverändertem Ester auch etwa 1·5 *g* eines Produktes gewonnen wurde, das zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 131° zeigte und, wie die Analyse ergab, β-Amino-β-Uramidobuttersäureester darstellte.

I. 6·025 *mg*: 3·94 *mg* H_2O, 9·77 *mg* CO_2.
II. 2·785 *mg*: 0·539 cm^3 N (741 *mm*, 20°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{15}O_3N_3$
	I.	II.	
C	44·22	—	44·42
H	7·33	—	7·92
N	—	21·99	22·23

Die Entstehung von β-Amino-β-Uramidobuttersäureester aus Ammoniak und Aminokrotonsäureester läßt sich nur so erklären, daß man annimmt, daß bei der hohen Temperatur (160 bis 170°) teilweise Zersetzung des Aminokrotonsäureesters und Bildung von Harnstoff aus den Spaltprodukten stattfindet, wobei sich dann der Harnstoff an den Aminokrotonsäureester anlagert.

Beiträge zur Kenntnis des Erdnußöls

von

Hans Meyer und **Robert Beer.**

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Das fette Öl der Erdnuß (*Arachis hypogaea*) ist schon wiederholt recht eingehend untersucht worden; wenn wir trotzdem die Analyse dieses Öls vorgenommen haben, so hat dies seinen Grund darin, daß erstens die Angaben über die Zusammensetzung dieses wichtigen Naturproduktes widersprechende sind, und daß zweitens sich im Arachisöl eine Säure, die Lignocerinsäure, findet, die, wie in einer folgenden Mitteilung ausgeführt wird, unser besonderes Interesse erregt hat.

Unsere Untersuchung hat ergeben, daß, wie sich das auch sonst gezeigt hat, die Angaben der früheren Bearbeiter der Pflanzenfette sehr revisionsbedürftig sind. Die Trennung der einzelnen, einander chemisch so nahestehenden Fettsäuren, ist eben recht schwierig und mit Erfolg im allgemeinen nur dann durchführbar, wenn man über ein genügendes Quantum an Material und Geduld verfügt.

Ältere Angaben über die Zusammensetzung des Arachisöls.

Gössmann[1] fand im Arachisöl die Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ auf. Mit Scheven[2] glaubt er, auch eine ungesättigte Säure

[1] Ann., *89*, 1 (1850).

[2] Ann., *94*, 230 (1855).

$C_{16}H_{30}O_2$, Hypogäasäure, nachgewiesen zu haben. Caldwell[1] fand Palmitinsäure. Schroeder[2] bestätigt im wesentlichen die Angaben von Gössmann und Scheven. Dagegen konnten Schön,[3] Bodenstein[4] und Kreiling[5] keine Hypogäasäure finden; nach ihnen ist von ungesättigten Säuren nur Ölsäure vorhanden.

Kreiling fand neben Arachinsäure auch noch eine gesättigte Säure mit 24 C-Atomen, die er mit der Lignocerinsäure identisch erklärt. Palmitinsäure ist dagegen nach diesem Forscher nicht vorhanden.

Hazura[6] hält das Vorkommen von Hypogäasäure für wahrscheinlich. Mit Grüssner findet er neben Ölsäure noch Linolsäure, deren Menge Farnsteiner[7] zu 6% bestimmt. Hehner und Mitchell[8] behaupten, nach einer Methode, deren Unbrauchbarkeit wir erweisen konnten, 7% Stearinsäure isoliert zu haben.

Franz[9] endlich hält die Anwesenheit von Palmitin-, Stearin- und Hypogäasäure neben Arachin-, Lignocerin-, Linol- und Ölsäure für wahrscheinlich.

Trennung und Untersuchung der Fettsäuren.

Aus der vorstehenden Zusammenstellung geht hervor, daß nur die Anwesenheit der Lignocerinsäure und Arachinsäure einerseits und der Ölsäure und Linolsäure andrerseits als erwiesen gelten könne.

Mit dieser Angabe stimmen auch unsere Befunde überein und es sollen daher die dahingehenden Versuche, die auch methodisch nichts Neues bieten, nicht reproduziert werden.

Strittig ist dagegen die Frage, ob von den gesättigten Fettsäuren noch Stearin- und Palmitinsäure und ob außer den

[1] Ann., *101*, 97 (1857).

[2] Ann., *143*, 22 (1867). Siehe auch Tuson, Pharm. Journ. Trans., (3) *7*, 322 (1875).

[3] B., *21*, 878 (1888). Ann., *244*, 253 (1888).

[4] B., *21*, 880 (1888). Siehe auch Perrin, Monit. scient., 1901, 320.

[5] Monatsh., *10*, 242 (1889).

[6] B., *27*, 3397 (1894).

[7] Z. f. Nahr. Gen., *2*, 23 (1899).

[8] Am. Soc., *19*, 47 (1897). Analyst, 1896, 328.

[9] Dissertation, München 1910.

genannten ungesättigten Fettsäuren noch Hypogäasäure im Arachisöl angetroffen werden könne.

Negative Befunde haben nun freilich immer etwas Mißliches, zumal, wenn ein Naturprodukt, wie das Arachisöl, aus verschiedenen Varietäten einer Stammpflanze, die zudem in vier Erdteilen kultiviert wird, gewonnen wird. In solchen Fällen kann man natürlich das gelegentliche Vorkommen eines Nebenbestandteiles nicht mit Sicherheit ausschließen.

Da wir aber Arachisöl verschiedener Provenienz zu verschiedenen Zeiten und in großen Quantitäten verarbeitet haben, glauben wir uns berechtigt, auf Grund unserer Versuche sagen zu dürfen, daß unter den typischen Bestandteilen des Arachisöls von den oben genannten Säuren nur die Palmitinsäure getroffen wird, während weder Stearinsäure noch Hypogäasäure aufgefunden werden konnten.

Das Arachisöl enthält relativ wenig feste Säuren: zirka 15%. Es lag daher nahe, ein halbfestes Produkt, das sich in der Kälte von den flüssig bleibenden Anteilen abscheidet und das auch gelegentlich als »Arachisstearin« oder »Margarine d'arachide« in den Handel kommt, als Ausgangsmaterial zu verwenden. Es ist uns denn auch gelungen, uns in den Besitz von 20 *kg* dieses nicht leicht zugänglichen Materials zu setzen, aber unsere Hoffnung, daß wir dadurch größere Mengen der gesättigten Fettsäuren zur Verfügung haben würden, wurde enttäuscht. Es fand sich vielmehr, daß das Arachisstearin ziemlich genau ebensoviel der festen Säuren, und zwar in annähernd den gleichen relativen Mengen enthält wie das Arachisöl.

Das ist offenbar so zu erklären, daß das Erdnußöl im wesentlichen aus gemischten Glyceriden besteht, die als eine Komponente stets eine ungesättigte Säure, Ölsäure oder Linolsäure, enthalten.

Als unsere Arbeit schon abgeschlossen war, sind wir auf die Dissertation von Franz[1] gestoßen, der in betreff der Arachismargarine zu den gleichen Resultaten gelangt ist wie wir.

---

[1] München, 1910. Beiträge zum Nachweis und zur Kenntnis des Erdnußöles.

Da es nun aber immerhin möglich war, daß eine oder die andere der in geringerer Menge im Erdnußöl vorhandenen Säuren, sei es in der Margarine, sei es im eigentlichen Öl, angereichert wäre, haben wir mit diesen beiden Artikeln gearbeitet, ohne indes die geringste qualitative Verschiedenheit konstatieren zu können.

Zur rohen Trennung der höchstmolekularen Fettsäuren (Lignocerinsäure und Arachinsäure) von eventuell vorhandener Stearinsäure und Palmitinsäure und niedrigeren sowie ungesättigten Säuren haben wir, wie schon in früheren Fällen,[1] die Lithiumsalzmethode gewählt.

Die 4 *kg* »Stearin« oder Öl wurden mit 400 *g* Lithiumoxyd, 1200 cm^3 Wasser und 40 *l* Alkohol in großen verzinnten Kesseln durch ein- bis zweistündiges Kochen verseift und die nach dem Erkalten krystallinisch abgeschiedenen Lithiumsalze abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und stark abgepreßt. Die Lithiumsalze wurden in Partien von 1 *kg* eine halbe Stunde lang mit überschüssiger rauchender Salzsäure gekocht, die erhaltenen Fettsäuren vereinigt und nochmals in gleicher Weise behandelt, dann mit siedendem Wasser salzsäurefrei gemacht, umgeschmolzen und in flüssiger Form in die fünffache Menge warmen Alkohols eingerührt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Säuren zeigten die Jodzahl 10·9, nach einmaligem Umkrystallisieren die Jodzahl 0 und den Schmelzpunkt 75°. Ihre Menge, aus je 4 *kg* Öl oder Stearin, betrug 100 *g*. Diese Säuren, die keine irgend nennenswerten Mengen an niederen Fettsäuren mehr enthalten konnten, wie sich das auch bei ihrer später ausgeführten Verarbeitung auf Lignocerinsäure ergab (siehe die folgende Mitteilung), wurden abgestellt und die aus den Filtraten in analoger Weise erhaltenen weiteren Säuremengen einer weiteren systematischen Fraktionierung mit Lithium- und Bariumacetat in alkoholischer Lösung unterzogen, wobei immer eine Abtrennung der Hauptmenge der ungesättigten Fettsäuren nach der Bleisalz-Benzolmethode eingeschaltet wurde.

---

[1] Monatsh., *31*, 1231 (1910); *33*, 315 (1912).

Nachdem auf diese Weise noch sehr geringe Mengen von Lignocerinsäure und sehr viel Arachinsäure abgetrennt worden waren, wurden wiederholt Fraktionen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 62 bis 64° lag und die durch weiteres Fraktionieren keine wesentlich höher schmelzenden Anteile mehr abzutrennen gestatteten.

Wir haben dabei mehrfach Partien erhalten, die in großen glänzenden Schuppen ausfielen, ein Verhalten, das nach der wiederholt geäußerten Meinung[1] früherer Beobachter das Anzeichen für das Vorliegen einheitlicher Fettsäuren sein soll.

Wir haben uns aber überzeugt und andere im gleichen Laboratorium ausgeführte Untersuchungen[2] haben das bestätigt, daß man aus dem Auftreten der allerdings sehr auffallenden Schuppenform der Fettsäurekrystalle durchaus keinen Schluß auf ihre Einheitlichkeit ziehen darf.

Eine derartige Fraktion, die bei 62° schmolz, lieferte z. B., mit gleichschmelzender Palmitinsäure vermischt den Mischungsschmelzpunkt 58 bis 59°, mit Stearinsäure gemischt, schmolz sie bei 63 bis 65°, mit Arachinsäure bei 64·5 bis 65°.

0·5325 *g* neutralisierten 20·15 cm^3 Lithiumhydroxyd (J = 0·0888).
Molekulargewicht 297·7.

Offenbar lag hier ein Gemenge von Säuren vor; Lignocerinsäure in irgend beträchtlicheren Mengen konnte an dieser Stelle der Aufarbeitung nicht mehr vorhanden sein, wohl aber Stearinsäure, Palmitinsäure und Arachinsäure entweder als binäres oder ternäres Gemisch.

Bringt man zu diesem Gemisch eine gleichschmelzende Mischung von Arachinsäure und Stearinsäure — eine solche Mischung läßt sich nach unseren Versuchen aus 45 Teilen der ersteren und 55 Teilen der zweiten Säure darstellen — oder von Arachinsäure und Palmitinsäure — aus 65 Teilen der ersteren und 35 Teilen der zweiten Säure —, so muß, falls das fragliche Gemisch alle drei Säuren enthält, oder falls es aus anderen Säuren besteht, als man eben in Anwendung bringt, nach allen Erfahrungen, die man mit diesen Fettsäuren gemacht hat, merkliche Schmelzpunktsdepression eintreten.

[1] Heintz, J. f. pr. Ch., *66*, 10 (1855).

[2] Hans Meyer und Brod, M. *34* (1913). Zur Kenntnis der Montansäure.

Faktisch verursachte Zusatz gleicher Mengen des Arachinsäure-Stearinsäuregemisches Sinken des Schmelzpunktes um 2°, während das Arachinsäure-Palmitinsäuregemisch, in den verschiedensten Mengen zugesetzt, durchaus keine Änderung des Schmelzpunktes hervorrief.

Danach ist obige Fraktion als ein Gemisch von zirka 35 Teilen Palmitinsäure und 65 Teilen Arachinsäure anzusprechen. Das Äquivalentgewicht dieses Gemisches berechnet sich zu 292·4, während in genügender Übereinstimmung, 297·7 gefunden worden ist.

In der eben skizzierten Weise haben wir alle in Betracht kommenden Fettsäurefraktionen auf einen eventuellen Gehalt an Stearinsäure geprüft, immer mit negativem Erfolg, so daß wir behaupten dürfen, daß das Arachisöl diese Säure nicht zu ihren Bestandteilen zählt.

Auf die Versuche von Hehner und Mitchell, die 7% Stearinsäure aus diesem Öl isoliert zu haben glauben, kommen wir weiter unten zurück.

Nachweis der Palmitinsäure.

Von Fraktionen, in denen die Anwesenheit von Palmitinsäure angenommen werden konnte, wurden schließlich fünf erhalten, deren Schmelzpunkte bei 61 bis 62°, 60 bis 61°, 58·5°, 56·5° und 55·5 bis 56·5° lagen. Aus dem Filtrate von Fraktion V wurden nach dem Wegkochen des Alkohols und Zersetzen eventuell gebildeter kleiner Mengen Ester mittels Salzsäure noch kleine Mengen vom Schmelzpunkt 51 bis 52·5° erhalten.

Den weiteren Gang der Fraktionierung der ersten vier dieser Fraktionen zeigt die nachfolgende Übersicht:

Fraktion I, 61 bis 62°	I, 1	68°
	2	62 bis 63°
	3	62°
	4	60°
	5	60·5 bis 61·5°
Fraktion II, 60 bis 61°	II, 1	62 bis 64°
	2	60·5 bis 61·5°
	3	59°
	4	61 bis 61·5°

Fraktion III, 58·5°	III, 1	55 bis 56°
	2	47 bis 51°
	3	53 bis 54°
	4	57°
	5	58°
Fraktion IV, 56·5°	IV, 1	53·5°
	2	51·5 bis 52·5°
	3	52 bis 53°

Der Gang der Schmelzpunktskurve von Fraktion I und II weist deutlich auf das Vorliegen eines Gemisches von Arachinsäure und Palmitinsäure hin. Ungesättigte Fettsäuren waren nicht vorhanden, wie aus dem negativen Ausfall einer Jodzahlbestimmung hervorging.

Bei der weiteren Fraktionierung dieser beiden ersten Fraktionen konnte denn auch noch Arachinsäure abgetrennt werden.

Die schuppig-krystallinische Fraktion *F*I,3 schmolz, mit der gleichen Menge Palmitinsäure gemischt, bei 55 bis 57°, *F*1,5 bei 60 bis 60·5°; *F*III,4 bei 59 bis 60°, *F*III,5 bei 60°. Diese letzte Fraktion wurde umkrystallisiert. Sie schmolz dann bei 59·5°, in Mischung mit reiner Palmitinsäure bei 61·5°.

0·4110 *g* neutralisierten 16·75 *cm*³ Lauge (J = 0·09275).
Molekulargewicht 264·4.

Mit dem ebenfalls bei 59·5 schmelzenden Gemische von 89·5% Palmitinsäure und 10·5% Arachinsäure erfolgte keine Schmelzpunktsdepression.

Das mittlere Molekulargewicht dieser Mischung beträgt 262·2.

Bei der weiteren Zerlegung wurden schließlich zahlreiche Fraktionen erhalten, aus denen sich keine Arachinsäure mehr abtrennen ließ, die aber Spuren von ungesättigten Säuren enthielten. Andeutungen für das Vorhandensein von niedrigermolekularen, gesättigten Fettsäuren ergaben sich nicht, es konnten solche auch nicht durch Wasserdampfdestillation erhalten werden.

Schließlich wurden alle Fraktionen, die nach Filtration und Mischungsschmelzpunkt als nahezu reine Palmitinsäure anzusehen waren, vereinigt und noch mehrmals aus Alkohol um-

krystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt, der auf 62·5° gestiegen war, nicht mehr änderte. 0·2204 *g* einer derartigen Probe zeigten auch genau das Neutralisierungsvermögen der Palmitinsäure. Verbraucht 9·2 cm^3 Lauge.

(J = 0·09305.) Säurezahl: berechnet 219, gefunden 218;
Molekulargewicht: » 256·3, » 257·5.

Nachfolgend reproduzieren wir die Schmelzpunktsdiagramme der Mischungen Arachinsäure-Stearinsäure und Arachinsäure-Palmitinsäure, die wir ausgeführt haben, um den Gang der Fraktionierung der Arachisfettsäuren kontrollieren zu können.

Tabelle I.

Schmelzpunkte von Arachinsäure-Stearinsäuregemischen.

Arachinsäure Prozent	Stearinsäure Prozent	Schmelzpunkt
100	0	75°
90·9	9·1	73—73·5°
83·4	16·6	69·5—70°
76·9	23·1	67·5—68·5°
71·4	28·6	66—67°
66·7	33·3	64—64·5°
62·5	37·5	63—64°
58·7	41·3	62—63°
55·5	44·5	61·5—62·5°
50·0	50·0	61·5—62·5°
45·0	55·0	61—62°
40·0	60·0	60·5—61·5°
33·3	66·7	60·5—62°
25·0	75·0	62·5—64°
20·0	80·0	63·5—64·5°
16·6	83·4	65—67°
14·2	85·8	65·5—67·5°
12·5	87·5	65·5—67·5°
10·5	89·5	66—67°
4·8	95·2	67·5—68°
0	100	69°

Tabelle II.

Schmelzpunkte von Arachinsäure-Palmitinsäuregemischen.

Arachinsäure Prozent	Palmitinsäure Prozent	Schmelzpunkt
100	0	74°
90·9	9·1	72·5—73°
84·4	15·6	68—68·5°
76·9	23·1	66—67°
71·4	28·6	64—64·5°
66·7	33·3	62·5—63·5°
62·5	37·5	62—63°
58·7	41·3	60—61·5°
55·5	44·5	59—60·5°
52·6	47·4	58·5—60°
50·0	50·0	58—59·5°
33·3	66·7	55—57·5°
25·0	75·0	55—56·5°
20·0	80·0	55·5—57·5°
16·6	83·4	56·5—58°
14·2	85·8	57·0—58°
12·5	87·5	57·5—58·5°
10·5	89·5	58·5—59·5°
4·8	95·2	60·5—61°
0	100	62·5°

Über die Methode von Hehner und Mitchell zur Bestimmung von Stearinsäure in Fetten.

Das Verfahren dieser beiden Forscher beruht auf dem seinerzeit von Casamajor zur Trennung von Rohrzucker und Invertzucker erfolgreich angewendeten Prinzip: Casamajor wäscht den rohen Zucker mit einer gesättigten Lösung von Rohrzucker in Methylalkohol. In diese Lösung kann nur Invertzucker, nicht aber Rohrzucker eingehen, so daß die Zuckerprobe auf diese Art vom Invertzucker befreit wird.

Denkt man sich nun, nach Hehner und Mitchell, eine Fettsäuremischung mit so viel eines Lösungsmittels behandelt,

daß alle Bestandteile des Fettsäuregemisches darin gelöst werden könnten, das Lösungsmittel aber vorher mit einem der Komponenten gesättigt, so wird alles in Lösung gehen, bis auf den einen Komponenten, der ja in seiner gesättigten Lösung unlöslich sein muß.

Fig. 1. Arachinsäure-Palmitinsäure.

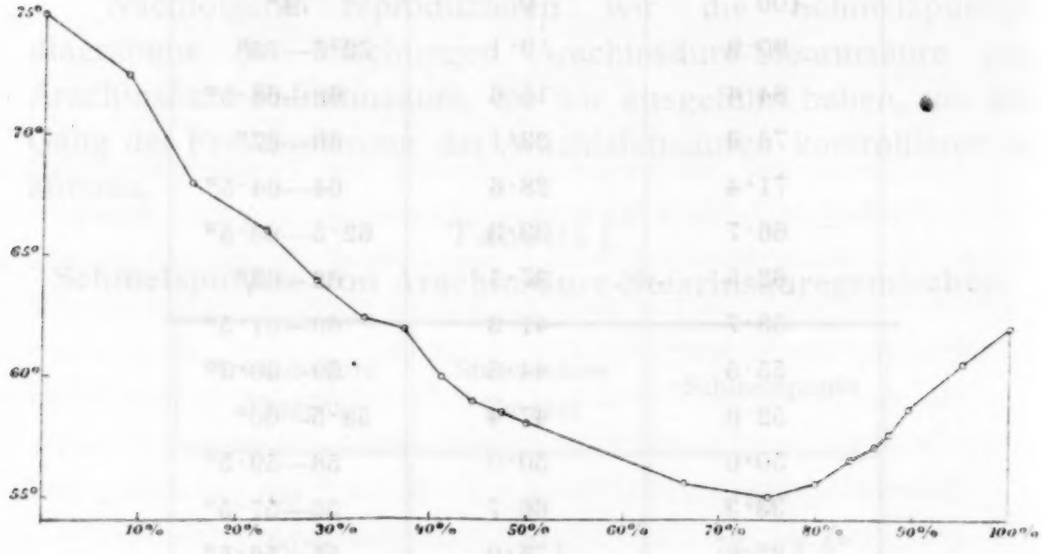
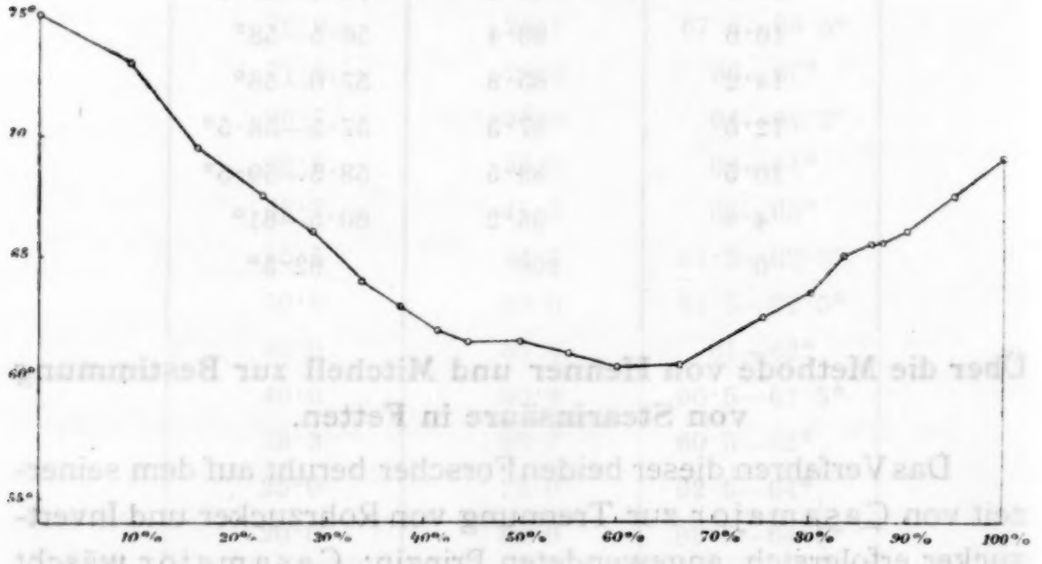


Fig. 2. Arachinsäure-Stearinsäure.



Zur Stearinsäurebestimmung wird dementsprechend folgendermaßen vorgegangen. 3 *g* reiner Stearinsäure werden in 1 *l* feuchten Methylalkohol gelöst und 12 Stunden lang auf 0° abgekühlt gehalten. Die so erhaltene, bei 0° gesättigte Stearinsäurelösung wird von viel ausgeschiedener Säure, ohne zu erwärmen, abfiltriert, wofür ein geeigneter Apparat angegeben wird.

Löst man in dieser Flüssigkeit irgendein Fettsäuregemisch auf, dessen Menge so bemessen ist, daß es in reinem Methylalkohol der gleichen Menge bei 0° löslich wäre, so fällt beim Abkühlen nur die im Fettsäuregemisch eventuell anwesende Stearinsäure aus.

Hehner und Mitchell haben dieses Verfahren an reiner und käuflicher Stearinsäure sowie an verschiedenen verseiften Fetten ausprobiert und auch gefunden, daß die Genauigkeit des Verfahrens durch die Gegenwart beträchtlicher Mengen von Palmitinsäure und niedrigeren Fettsäuren sowie von ungesättigten Säuren nicht beeinflußt wird.

Die beiden Forscher haben nun nach ihrer Methode auch das Arachisöl untersucht und darin 7% krystallisierter Stearinsäure vom Schmelzpunkte 67° erhalten zu haben vermeint.

Man kann nun gegen die Methode von Hehner und Mitchell zwei Einwände erheben: Zunächst ist es nicht gleichgültig, ob man eine Fettsäure in reinem Methylalkohol oder in einer gesättigten methylalkoholischen Stearinsäurelösung zu lösen versucht; ob die Fettsäure im reinen Lösungsmittel leichter oder schwerer löslich sein wird, kann man nicht voraussagen; daß sie genau so löslich sein werde, ist nicht sehr wahrscheinlich. Wenn die Versuche von Hehner und Mitchell dies dennoch darzutun scheinen, so ist darauf hinzuweisen, daß die Zahl der kontrollierbaren Fälle nicht sehr groß ist und daß, im Gegensatze zu ihrer Erwartung, wie diese Forscher selbst angeben, beim Lösen der fast ausschließlich aus Palmitinsäure bestehenden Japanwachssäuren, die mit Stearinsäure versetzt worden waren, in der Stearinsäure-Methylalkohollösung nach dem Abkühlen die zugesetzte Stearinsäure vollständig oder fast vollständig in Lösung verblieb.

Wenn also beim Ausführen dieser Methode infolge von Löslichkeitsvermehrung in dem zu untersuchenden Material ein Gehalt von Stearinsäure verborgen bleiben kann, so kann auch andrerseits — und das ist der Fall der Erdölsäuren — infolge von Löslichkeitsverminderung das Vorhandensein von Stearinsäure vorgetäuscht werden. Hehner und Mitchell haben zwar geprüft, ob die niedrigermolekularen Fettsäuren die Genauigkeit ihrer Methode beeinträchtigen, aber sie haben den wichtigen

Versuch, ob die höhermolekularen Säuren, Lignocerinsäure und Arachinsäure, nicht etwa in der Stearinsäurelösung schwerer löslich seien als im Methylalkohol, zu machen unterlassen und sich zudem mit der Konstatierung des annähernd auf Stearinsäure stimmenden Schmelzpunktes zur Identifizierung der letzteren begnügt.

Wir haben den Versuch von Hehner und Mitchell wiederholt. Die von uns erhaltene »Stearinsäure« schmolz bei 68°, mit wirklicher Stearinsäure vom Schmelzpunkt 69° gemischt, aber bei 62 bis 63°!

Durch Fraktionieren des Produktes konnten wir daraus Lignocerinsäure und Arachinsäure, aber durchaus keine Stearinsäure erhalten.

Sonach ist auch nach dieser Probe das Nichtvorhandensein von Stearinsäure im Arachisöl erwiesen.

Zur Hypogäasäurefrage.

Um zu entscheiden, ob diese Säure, die ihren Namen von der Erdnuß hat und die auf synthetischem Wege von Bodenstein[1] erhalten worden ist, sich in diesem Naturprodukte findet, kann man wohl nur den Weg gehen, die ungesättigten Säuren, nachdem man sie nach der Bleisalz-Benzolmethode isoliert hat, mittels Permanganats zu oxydieren und die so erhaltenen hydroxylierten Säuren voneinander zu trennen. Die Hypogäasäure muß dabei in Dioxypalmitinsäure vom Schmelzpunkt 118° übergehen, die sehr leicht identifiziert werden kann.

Die andere Methode der Charakterisierung von ungesättigten Säuren, Überführung in die gesättigten Bromfettsäuren, ist hier unbrauchbar, weil die flüssige Dibrompalmitinsäure, welche der Hypogäasäure entspricht, von der aus in großer Menge vorhandener Ölsäure entstehenden, ebenfalls flüssigen Dibromstearinsäure nicht getrennt werden kann.

Vollständig aussichtslos wäre endlich der Versuch, die keinesfalls in größerer Menge vorhandene Säure nach dem Verfahren der älteren Forscher durch Abpressen der Säuren in der Kälte als solche abscheiden zu wollen.

[1] B. *21*, 880 (1888).

Je 100 *g* der ungesättigten Säuren wurden sonach in überschüssiger Kalilauge gelöst, die Lösung auf 6 *l* Wasser verdünnt und in der Kälte (zirka 7 *l*) 2%ige Permanganatlösung so lange unter Rühren zufließen gelassen, bis die anfänglich momentan eintretende Entfärbung langsamer zu werden begann und die grüne Färbung der Flüssigkeit einer violetten Platz machte.

Es wurde noch eine Viertelstunde weitergerührt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und die zur Lösung des Braunsteins notwendige Menge festen gepulverten Bisulfits eingetragen.

Die zurückbleibenden rein weißen Oxysäuren wurden auf einer Nutsche gesammelt, getrocknet und mit kaltem Petroläther gewaschen, der, wie wir uns besonders überzeugt haben, nur Spuren unoxydierter, ungesättigter Säuren aufnahm.

Die durch das notwendige nochmalige Entwässern im Trockenschranke meist etwas grau oder bräunlich gefärbten Säuren wurden nun mit geglühtem Sand vermischt und im Extraktionsapparate nochmals mit Petroläther, und zwar in der Wärme extrahiert. Auch so konnten nur ganz geringe Mengen von ungesättigt gebliebenen Säuren abgeschieden werden.

Das zurückbleibende Gemisch mußte neben Dioxystearinsäure, dem Oxydationsprodukte der Ölsäure, und Sativinsäure, welche aus der Linolsäure hervorgegangen sein mußte, Dioxypalmitinsäure als die der Hypogäasäure entsprechende Hydroxylverbindung enthalten.

Die Trennung dieser drei Säuren macht keine Schwierigkeit, da die Sativinsäure in Äther unlöslich, die Dioxystearinsäure schwer löslich ist, während von der Dioxypalmitinsäure angegeben wird, daß sie von diesem Lösungsmittel schon in der Kälte leicht aufgenommen werde.

Das Säurengemisch wurde daher im Soxlehtschen Apparate zunächst nur relativ kurze Zeit (2 Stunden) mit Äther extrahiert und sowohl das in der Kälte ausfallende als auch das nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende Extraktionsgut untersucht.

Es zeigten dabei, und zwar sowohl beim Verarbeiten der oxydierten, ungesättigten Säuren aus Arachisstearin als auch aus Erdnußöl verschiedener Provenienz, selbst diese leichtestlöslichen Anteile des Säuregemisches bereits als Rohprodukt

meist den Schmelzpunkt 133 bis 134° der Dioxystearinsäure und erwiesen sich bei eingehender Untersuchung als nur aus dieser Säure bestehend. Auch die späteren Extraktionen lieferten ausschließlich das Oxydationsprodukt der Ölsäure, während der unlösliche Rückstand von der Extraktion Sativinsäure, und zwar α-Sativinsäure[1] war.

Die Menge an Ölsäure, welche sich im Erdnußöl findet, ist nach unseren Versuchen sehr viel größer als die der Linolsäure.

Aus einigen Ansätzen waren immerhin leichtestlösliche Anteile erhalten worden, aus denen Fraktionen von niedrigerem Schmelzpunkt (115 bis 124°) abgeschieden werden konnten. Ihre Menge war aber außerordentlich gering, aus hunderten Grammen der Fettsäuren nur wenige Zentigramme, und ihre Titration führte stets zu Zahlenwerten, die auf das Vorliegen höhermolekularer Säuren, respektive auf das Vorhandensein der bei solchen Oxydationen stets mitentstehenden Spuren von Verunreinigungen sowie von Resten ungesättigt gebliebener Säuren, die den Schmelzpunkt der Dioxystearinsäure herabzudrücken geeignet sein mußten, deuteten. Mit Dioxystearinsäure gemischt, zeigte eine solche Probe, die den Schmelzpunkt 118 bis 119° der Dioxypalmitinsäure hatte, den Mischungsschmelzpunkt 129 bis 131°. Sonach müssen wir das Vorhandensein von Hypogäasäure im Arachisöl negieren.

[1] Monatsh., *33*, 323 (1912).

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XXXIX.

Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

I. Über die Einwirkung auf einige organische Säuren.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon[1] haben gezeigt, daß zweibasische Fettsäuren unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes zersetzt werden.

Auch geben die eben genannten Forscher eine Analyse der Zersetzungsprodukte, gemäß der zunächst Kohlendioxyd und einbasische Fettsäuren entstehen, welch letztere bei weiterer Bestrahlung gleichfalls zersetzt werden, und zwar in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe.

Im vorliegenden Falle dagegen kam es vor allem auf eine quantitative Feststellung des Bruchteiles der bestrahlten Säuren an, der unter den Versuchsbedingungen zersetzt wurde, sowie auf die Ermittlung der Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Konzentration der bestrahlten wässerigen Lösung. Bekanntlich besteht ja eine recht weitgehende Analogie zwischen der chemischen Wirkung der durchdringenden Radiumstrahlung und der des ultravioletten Lichtes. Nun hatte ich mit der ersteren eine die Versuchsfehler übersteigende Einwirkung

[1] Comptes rend., *152*, 262 (1911).

auf Oxalsäurelösungen unter meinen Versuchsbedingungen und mit den mir zur Verfügung stehenden Radiumpräparaten nicht wahrnehmen können.[1]

Um nun zu sehen, ob mehr Aussicht auf diesbezüglichen Erfolg, d. h. auf Erzielung einer nachweisbaren Einwirkung durch die durchdringende Radiumstrahlung, bei den anderen zweibasischen Fettsäuren war, wurden zunächst vergleichende Versuche angestellt über den Einfluß der Strahlen einer Quarzquecksilberlampe auf diese letzteren Säuren einerseits und auf Oxalsäurelösungen andrerseits.

Die verwendeten Säuren waren von Kahlbaum bezogen und wurden vor der Herstellung der betreffenden Lösungen aus Wasser umkrystallisiert.[2] Es verbrauchten — die Gewichte sind auf den luftleeren Raum bezogen — mit Phenolphtalein als Indikator:

0·1491 *g* Oxalsäure . . . . . 43·94 cm^3 0·07538 norm. Barytlauge,
berechnet 43·92 cm^3;
0·3426 *g* Malonsäure . . . . 76·50 cm^3 0·08600 norm. Barytlauge,
berechnet 76·58 cm^3;
0·2348 *g* Bernsteinsäure . 46·12 cm^3 0·08600 norm. Barytlauge,
berechnet 46·26 cm^3;
0·1932 *g* Bernsteinsäure . 37·96 cm^3 0·08600 norm. Barytlauge,
berechnet 38·06 cm^3;
0·2501 *g* Apfelsäure . . . . 42·88 cm^3 0·08630 norm. Barytlauge,
berechnet 43·24 cm^3;[3]
0·2000 *g* Weinsäure . . . . 35·45 cm^3 0·07538 norm. Barytlauge,
berechnet 35·36 cm^3.

Die Versuchsanordnung und die benützte Quarzquecksilberlampe war die gleiche wie bei meinen Versuchen mit Orthonitrobenzaldehyd usw.,[4] es kann daher auf das dort Gesagte

---

[1] Diese Mitteilungen, Nr. XXII; Sitzungsber. der Kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1393 (1912).

[2] Das verwendete Wasser war dreimal destilliert, wie in Wiener Berichte, Bd. CXX, p. 1227 (1911), beschrieben.

[3] Die Säure enthielt noch etwas Feuchtigkeit.

[4] Diese Mitteilungen, Nr. XX; Sitzungsber. der Kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1329 (1912).

verwiesen werden. Von den Lösungen obiger Säuren wurden meist je 5 cm^3 mit 0·0860normaler Barytlauge titriert — der Verbrauch an letzterer ist in den nachstehenden Tabellen unter a für die Zeit $z = 0$ (in Minuten) angegeben, während A die Konzentration in Äquivalenten pro Liter, g die ursprünglich vorhandene Säuremenge in Gramm anzeigt — je zirka 5 cm^3 der Lösungen wurden mit der gleichen Pipette in die bereits beschriebenen[1] Quarztiegel gefüllt, letztere meist mit Quarzdeckeln bedeckt und nun bei einem Lampenabstand von 8 cm durch bestimmte Zeit bestrahlt, worauf der gesamte Tiegelinhalt mit obiger Barytlauge, die Oxalsäurelösungen überdies auch einmal mit 0·0995normaler Permanganatlösung titriert wurden. Den Verbrauch an Barytlauge gibt das a für die betreffende Zeit z. Unter »Prozent Abnahme« ist die prozentische Abnahme des Barytverbrauches im Vergleiche zu dem vor der Bestrahlung gefundenen angeführt. Diese Zahl ist kleiner als der überhaupt zersetzte Bruchteil der bestrahlten zweibasischen Säuren in Prozenten, denn nach Daniel Berthelot und Henry Gaudechon[2] geben ja solche Säuren einbasische Fettsäuren. Die letzteren werden wohl nach den genannten Autoren bei weiterer Bestrahlung gleichfalls zersetzt, es ist aber, in Anbetracht des geringen Bruchteiles, der von der zweibasischen Säure zersetzt wird, wohl ausgeschlossen, daß diese Zersetzung eine vollständige ist, auch wurde bei direkter Bestrahlung der Lösung einer einbasischen Fettsäure — der Essigsäure — keine sehr viel größere Zersetzlichkeit als bei den zweibasischen Säuren gefunden.

In den Tabellen geben ferner r und l wieder an, ob der betreffende Tiegel rechts oder links stand; rechts befindet sich der rechte, links der stumpfe Winkel des Rohres der benützten Quarzlampe;[3] ta gibt die Temperatur vor Beginn, te die Temperatur nach Beendigung der Bestrahlung.

---

[1] Diese Mitteilungen, Nr. XX; Sitzungsber. der Kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1329 (1912).

[2] Comptes rend., *152*, 262 (1911).

[3] Im rechtsstehenden Tiegel läßt sich eher eine etwas stärkere Wirkung beobachten.

Tabelle I.

Oxalsäure bestrahlt. $A = 0{\cdot}4972$, $g = 0{\cdot}1114$, $ta = 18$, $te = 53°$. In der Mitte zwischen den beiden Quarztiegeln mit je $4{\cdot}972\ cm^3$ Oxalsäurelösung befand sich ein kleinerer Quarztiegel, der mit $5\ cm^3$ 1 : 5 verdünnter Schwefelsäure gefüllt war.

z	$C_2H_2O_4$ r		H_2SO_4 m	$C_2H_2O_4$ l	Entsprechend $Ba(OH)_2$	Prozent Abnahme
	a	Prozent Abnahme	Verbrauch an 0·09954 norm. $KMnO_4$			
0	28·75	—	—	24·8	28·71	—
180	28·38	1·18	—	24·5	28·36	1·2

Die Übereinstimmung der acidimetrisch und der oxydimetrisch bestimmten Abnahme beweist, daß, falls hier überhaupt Ameisensäure entsteht, ihre schließlich vorhandene Menge jedenfalls sehr gering ist, sonst müßte die auf ersterem Wege bestimmte Abnahme geringer sein als die auf letztere Art ermittelte, hier aber bleibt der Unterschied weit innerhalb der Versuchsfehlergrenze, während allerdings der Versuch der Tabelle II, obgleich unter den gleichen Bedingungen angestellt, ein diesbezüglich etwas anderes Resultat ergab. Die Zersetzung der Oxalsäure erfolgt primär, nicht sekundär durch etwa in der ultravioletten Strahlung entstandenes Wasserstoffsuperoxyd. Denn von letzterem konnte die Bildung keiner irgend in Betracht kommenden größeren Menge konstatiert werden, da das angesäuerte Wasser bereits nach Zusatz des ersten Tropfens obiger Permanganatlösung stark rot gefärbt war (Tabelle II).

Tabelle II.

Oxalsäure bestrahlt. $A = 0{\cdot}4972$, $g = 0{\cdot}1114$. In der Mitte zwischen den mit je $4{\cdot}972\ cm^3$ Oxalsäurelösung beschickten Quarztiegeln befand sich ein kleiner Quarztiegel, der mit $5\ cm^3$ reinem Wasser gefüllt war.

z	$C_2H_2O_4$ r		H_2O m	$C_2H_2O_4$ l		
	a	Prozent Abnahme	Verbrauch an 0·01 norm. $KMnO_4$	Verbrauch an 0·09954-norm. $KMnO_4$	entsprechend $Ba(OH)_2$	Prozent Abnahme
0	28·75	—	—	24·8	28·71	—
180	28·38	1·18	< 0·1	24·4	28·24	1·6

Auch in reinem Wasser ist die Wasserstoffsuperoxydbildung, wie man erkennt, zu vernachlässigen. Die Abnahme des Permanganatverbrauches ist im Gegensatz zu dem voranstehenden Versuch etwas größer als die des Barytverbrauches, was also auf Vorhandensein einer einbasischen Säure (Ameisensäure) deuten würde, doch überschreitet der Unterschied der beiderseits konstatierten Abnahmen kaum die möglichen Versuchsfehler.

Tabelle III.

Es werden je $4{\cdot}972\ cm^3$ Bernsteinsäure- und Oxalsäurelösungen bestrahlt.

z	Bernsteinsäure $A = 0{\cdot}5214$, $g = 0{\cdot}1530$				Oxalsäure $A = 0{\cdot}4972$, $g = 0{\cdot}1114$	
	l		m kleinerer Quarztiegel		r	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
0	30·14	—	30·14	—	28·75	—
180	29·72	1·39	29·71	1·43	28·50	0·87

Tabelle IV.

Es werden je 4·972 cm^3 Malonsäure- und Oxalsäurelösungen bestrahlt.

z	Malonsäure l $A = 0·5035$, $g = 0·1303$		Oxalsäure r $A = 0·4972$, $g = 0·1114$	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
0	29·11	—	28·75	—
150	28·55	1·92	—	—
180	—	—	28·34	1·43

Tabelle V.

Es werden je 4·972 cm^3 Oxalsäure-, Malonsäure- und Bernsteinsäurelösungen bestrahlt.

z	Malonsäure l $A = 0·5035$, $g = 0·1303$		Bernsteinsäure m kleiner Tiegel $A = 0·5214$, $g = 0·1530$		Oxalsäure r $A = 0·4972$, $g = 0·1114$	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
0	29·11	—	30·14	—	28·75	—
360	27·73	4·74	28·93	4·01	27·63	3·90

Tabelle VI.

Es wurden je 4·972 cm^3 Malonsäure- und Bernsteinsäurelösungen bestrahlt; $ta = 16°$, $te = 44°$.

z	Malonsäure l $A = 0·9984$, $g = 0·2583$		Bernsteinsäure r $A = 0·5214$, $g = 0·1530$	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
0	57·73	—	30·14	—
180	56·75	1·70	29·70	1·46

Tabelle VII.

Es werden je 4·972 cm^3 Bernsteinsäurelösung bestrahlt; $A = 0·5214$, $g = 0·1530$.

z	l Tiegel offen		r Tiegel bedeckt wie bei den früheren Versuchen	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
0	30·14	—	30·14	—
180	29·54	1·99	29·63	1·69

Tabelle VIII.

Es werden je 4·972 cm^3 Malonsäurelösung bestrahlt; $A = 0·9984$, $g = 0·2583$.

z	Tiegel offen l		Tiegel bedeckt r	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
0	57·73	—	57·73	—
180	57·0	1·26	56·58	1·99

Tabelle IX.

Es werden je 5·009 cm^3 Apfelsäure- und Weinsäurelösungen bestrahlt. Die a geben hier und bei den folgenden Tabellen den Verbrauch an 0·0863normaler Barytlauge für je 5·009 cm^3 Lösung.

z	Apfelsäure l $A = 0·9106$, $g = 0·3056$		Weinsäure r $A = 1·992$, $g = 0·7487$	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
0	52·84	—	115·64	—
150	51·90	1·78	114·32	1·14

Tabelle X.

Es werden je 5·009 cm^3 Apfelsäure- und Weinsäurelösungen bestrahlt.

z	Weinsäure l $A = 0{\cdot}9925$, $g = 0{\cdot}3729$		Apfelsäure r $A = 0{\cdot}9116$, $g = 0{\cdot}3060$	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
0	57·60	—	52·90	—
150	56·82	1·35	52·16	1·40

Tabelle XI.

Es werden je 5·009 cm^3 Weinsäurelösung bestrahlt; $A = 0{\cdot}9925$, $g = 0{\cdot}3729$.

z	l Quarztiegel		m farbloses Glasfläschchen mit Glasplättchen bedeckt		r Quarztiegel; zu den 5 cm^3 $C_4H_4O_6$-Lösung werden noch 5 cm^3 Wasser gegeben, so daß $A = 0{\cdot}4963$, $g = 0{\cdot}3729$	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
0	57·60	—	57·60	—	57·60	—
150	57·10	0·87	57·60	0	56·73	1·51

Tabelle XII.

Es werden je 5·009 cm^3 Apfelsäure- und Weinsäurelösungen bestrahlt.

z	Apfelsäure l $A = 0{\cdot}4589$, $g = 0{\cdot}1540$		Weinsäure r $A = 0{\cdot}5000$, $g = 0{\cdot}1879$	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
0	26·63	—	29·02	—
180	26·11	1·95	28·31	2·45

Tabelle XIII.

Es werden 5·009 cm^3 Apfelsäurelösung in einen und je ebensoviel Kubikzentimeter Weinsäurelösung in zwei Quarztiegel einfließen gelassen, zirka 3 cm^3 Wasser hinzugefügt und die offenen Tiegel unter eine Vakuumglocke gestellt; nun wird durch 20 Stunden die Luft mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und dann erst je ein Tiegel mit der wieder auf etwa 5 cm^3 eingedunsteten und weitgehend von gelöster Luft befreiten Weinsäure-, beziehungsweise Apfelsäurelösung, mit Quarzdeckeln bedeckt, bestrahlt. Der Inhalt des zweiten der mit Weinsäurelösung beschickten Tiegel wird titriert und $a = 29·06$ gefunden; es hatte sich somit keine Weinsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

z	Weinsäure l $A = 0·50$, $g = 0·1882$		Apfelsäure r $A = 0·46$, $g = 0·1543$	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
0	29·08	—	26·68	—
180	28·50	1·99	26·16	1·95

Tabelle XIV.

Es werden je 5·009 cm^3 Essigsäurelösung bestrahlt. $A = 1·004$, $g = 0·3020$, $a = 58·28$ (für $z = 0$).

z	l farbloses Glasfläschchen mit Glasplättchen bedeckt		r Quarztiegel mit Quarzdeckel bedeckt, wie gewöhnlich	
	a	Prozent Abnahme	a	Prozent Abnahme
150	58·10	0·31	56·28	3·43

Aus den voranstehenden Tabellen erkennt man, daß die Werte bei den geringen Einwirkungen, um die es sich hier überhaupt handelt, ziemlich schlecht reproduzierbar sind. Bei sämtlichen hier untersuchten Säuren läßt sich eine Abnahme

des Alkaliverbrauches nach der Bestrahlung, mithin eine Zersetzung wahrnehmen. Doch handelt es sich hier nur um eine Wirkung so kurzwelligen Lichtes, wie es wohl noch von Quarz, nicht aber mehr von Glas durchgelassen wird. Denn im farblosen Glasfläschchen läßt sich bei der Weinsäurelösung überhaupt keine Änderung des Alkaliverbrauches nach der Bestrahlung beobachten, bei der Essigsäure wird allerdings eine Abnahme gefunden. Letztere übersteigt aber nur wenig die möglichen Versuchsfehler, zumal wenn man bedenkt, daß sich auch Spuren von Essigsäure aus dem mit einem Glasplättchen nur lose bedeckten Fläschchen während der $2^1/_2$stündigen Versuchsdauer, wobei die Temperatur schließlich auf etwa 50° gestiegen war, verflüchtigt haben können. Jedenfalls war die im Glasfläschchen gefundene Abnahme elfmal kleiner als die im Quarztiegel beobachtete.[1]

Nachstehend findet sich eine Zusammenstellung der prozentischen Abnahme des Alkaliverbrauches, wie sie sich aus den obigen Tabellen ergibt.

	Prozent Abnahme						
	Oxalsäure		Malonsäure	Bernsteinsäure	Apfelsäure	Weinsäure	Essigsäure
	$Ba(OH)$	$KMnO_4$					
	$A = 0{\cdot}5$						
$z = 180$	1·18	1·2	1·92	1·46	1·95	2·45	—
	1·18	1·6		1·99[2]	1·95[3]	1·99[3]	
	0·87			1·69			
				1·39			
	1·43			1·43			
Mittel	1·17	1·4	1·92	1·59	1·95	2·22	—
$z = 360$	3·90		4·74	4·01			

[1] Daniel Berthelot und Henry Gaudechon finden, daß reine Essigsäure durch das beginnende Ultraviolett noch nicht angegriffen wird, sondern erst im mittleren und äußersten Ultraviolett und daß sich wässerige Lösungen wie die reine Substanz verhalten. Comptes rend., *156*, 68.

[2] Es wurde der offene Tiegel bestrahlt.

[3] Die Lösungen waren ausgepumpt.

	Prozent Abnahme						
	Oxalsäure		Malonsäure	Bernsteinsäure	Apfelsäure	Weinsäure	Essigsäure
	$Ba(OH)$	$KMnO_4$					
$A = 1$							
$z = 150$					1·78	1·35	3·43
					1·40	0·87	
Mittel					1·59	1·11	3·43
$z = 180$			1·70				
			1·99				
			1·26[1]				
Mittel			1·65				
$A = 2$							
$z = 150$						1·14	

Von den untersuchten Säuren überhaupt zeigt somit die Essigsäure die stärkste Abnahme, von den zweibasischen ohne alkoholische Hydroxylgruppe dagegen die Malonsäure, während bei der Oxalsäure die Abnahme am geringsten ist. Doch ist der Unterschied nur gering und übersteigt kaum die möglichen Versuchsfehler. Jedenfalls ist die Zersetzlichkeit der Malonsäure keineswegs um soviel größer als die der Bernsteinsäure, wie man dies vielleicht nach der im allgemeinen größeren Unbeständigkeit der ersteren infolge des Vorhandenseins von zwei negativen Gruppen am gleichen Kohlenstoffatom hätte erwarten können. Der Eintritt von alkoholischen Hydroxylgruppen ins Molekül scheint die Zersetzungsgeschwindigkeit etwas zu erhöhen. Die letztere wächst langsamer als die Konzentration, wie man dies am Sinken der prozentischen Abnahme mit steigenden Werten des A erkennt, wird letzterer z. B. bei der Weinsäure auf das Vierfache erhöht, so sinkt erstere auf

[1] Es wurde der offene Tiegel bestrahlt.

etwa die Hälfte. Bei der Malonsäure wird dagegen diese Abweichung von der Proportionalität zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit und Konzentration entschieden kleiner gefunden und überhaupt ist diese hier beobachtete Abweichung beträchtlich geringer als die bei anderen Reaktionen im ultravioletten Lichte ermittelte, etwa bei der Zersetzung der Jodide — worauf später zurückgekommen werden soll — oder der Oxydation der Aldehyde. Es hängt dies wohl auch damit zusammen, daß der Luftsauerstoff bei der Reaktion, um die es sich hier handelt, nur eine untergeordnete Rolle spielen kann. Letzteres geht daraus hervor, daß durch Auspumpen der Lösungen, wie die Versuche der Tabelle XIII zeigen, die Zersetzungsgeschwindigkeit kaum oder jedenfalls nur sehr wenig herabgesetzt werden kann.

Auffüllen der Lösung im Quarztiegel mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen erhöht, wie der Versuch der Tabelle XI erkennen läßt, obwohl die Größe der freien Oberfläche die gleiche geblieben ist, die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr beträchtlich, wohl infolge der durch die Vergrößerung des Volumens und der bestrahlten Fläche erhöhten Absorption der wirksamen Strahlen. Doch wird die doppelte Höhe des Wertes, der im halb so großen Volumen einer Lösung von gleicher Konzentration mit der so verdünnten gefunden wird, nicht erreicht.

Verdoppelung der Bestrahlungszeit (von 3 auf 6 Stunden) erhöht die beobachtete Abnahme des Alkaliverbrauches um mehr als das Doppelte (etwa auf den $2^1/_2$fachen Wert). Es dürfte dies wohl teilweise durch die bei der längeren Versuchsdauer höhere mittlere Reaktionstemperatur bedingt sein.

Bei den früher beobachteten Reaktionen, bei denen der gelöste Sauerstoff eine beträchtliche Rolle spielt, konnte dagegen eine solche Zunahme nicht gefunden werden. Dort wird jedenfalls die durch die Temperaturerhöhung etwa bedingte Beschleunigung[1] wieder wettgemacht von der durch das Fort-

[1] Die später mitzuteilenden Versuche mit Jodidlösungen, bei denen auch mit auf höhere Temperaturen vorgewärmten Lösungen gearbeitet wurde, lehren allerdings in Übereinstimmung mit dem Befunde von W. H. Ross, daß die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung jedenfalls nur sehr gering sein kann.

schreiten der Reaktion verursachten Verminderung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff und der dadurch bewirkten Verzögerung der Reaktion.

II. Über die Einwirkung auf Gärungsamylalkohol.

Es war interessant, die Frage zu beantworten, ob durch ultraviolettes Licht das Drehungsvermögen optisch aktiver Verbindungen, etwa durch Racemisierung, eine Veränderung erfahre.

Um darüber Aufschuß zu bekommen, wurden zunächst 100 cm^3 Kahlbaum'scher »Amylalkohol frei von Pyridin« in einem offenen, etwa 250 cm^3 fassenden Quarzkolben mit zirka 20 cm langem Hals in einem Abstande von 8 cm — gemessen von der Lampenrohrmitte bis zur Kolbenmitte — durch eine Stunde mit der Quarzquecksilberlampe bestrahlt. Dabei stieg die Temperatur von 17° bis auf 46°. Das spezifische Gewicht erfuhr eine kleine Zunahme: Vor der Bestrahlung wurde

$$d\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}80656,$$

nachher

$$d\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}80666$$

gefunden. Für absoluten Äthylalkohol würde diese Zunahme der Dichte durch Aufnahme von 0·03 Gewichtsprozenten Wasser bewirkt werden können; wenn wir nun für das spezifische Gewicht des verwendeten Amylalkohols in erster Annäherung den gleichen Einfluß des Wassergehaltes annehmen, so könnte die beobachtete Zunahme der Dichte durch Aufnahme von etwa 20 mg Wasser durch die bestrahlten 80 g Amylalkohol während der einstündigen Versuchsdauer erklärt werden.

Das Drehungsvermögen wurde vor und nach der Bestrahlung im Vierdezimeterrohr eines Laurent'schen Halbschattenapparates gemessen.

Die in der nachstehenden Tabelle, wo das Ergebnis dieser Messungen wiedergegeben wird, angeführten Zahlen sind die Mittelwerte aus je 5 bis 15 Ablesungen.

Tabelle XV.

Amylalkohol nicht bestrahlt	Wasser	Differenz gegen Wasser (αD)	Mittel αD	Temperatur
— 12° 49 ± 1'		−3° 35 ± 3'	−3° 33'	17°
167° 18 ± 1'		−3° 32 ± 2'		
Amylalkohol 1 Stunde bestrahlt	−9° 14 ± 2'			
	170° 50 ± 1'			
— 12° 55 ± 3'		−3° 41 ± 5'	−3° 42'	20°
167° 7 ± 3'		−3° 43 ± 4'		

Da demnach der Unterschied der für das Drehungsvermögen des bestrahlten und des nichtbestrahlten Amylalkohols gefundenen Werte kaum die möglichen Versuchsfehler überstieg, wurde ein neuer Versuch mit beträchtlich längerer Bestrahlungszeit angestellt. Da außerdem in dem käuflichen Amylalkohol der ja gleichfalls im Fuselöl vorkommende Isobutylalkohol anwesend sein und durch dessen teilweise Verflüchtigung während der Bestrahlung eine Zunahme des Drehungsvermögens vorgetäuscht werden konnte, so wurde für diesen neuen Versuch der benützte Amylalkohol einer fraktionierten Destillation unterworfen und nur die mittlere zwischen 128° und 130° übergehende Fraktion verwendet. Von letzterer wurden nun 99·475 *g* in den erwähnten Quarzkolben gefüllt und dieser mit einem einfach durchbohrten Korkstopfen lose verschlossen — lose deshalb, weil der sehr dünne Kolbenhals ein stärkeres Anziehen nicht zuließ, mit einem Korkstopfen aber, weil ein Stopfen aus Kautschuk bei dessen außerordentlich großer Empfindlichkeit gegen Ozon durch dieses in der ultravioletten Strahlung gebildete Gas hätte angegriffen werden können. Durch die Durchbohrung des Korkstopfens ging ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, das mit einem Chlorcalciumrohre verbunden war. Dadurch hoffte ich, die Wasseraufnahme aus der Umgebung während der längeren Versuchsdauer beschränken zu können. Der Quarzkolben wurde nun in der früher besprochenen Weise durch 3 Stunden und

20 Minuten bestrahlt. Dabei stieg die Temperatur von 20° auf 56°. Das Gewicht des Kolbeninhaltes wurde nach der Bestrahlung zu 99·508 *g* bestimmt, es hatte also, wohl durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft, die bei dem losen Verschluß noch eindringen konnte, das Gewicht um 33 *mg* zugenommen. Das spezifische Gewicht, das vor der Bestrahlung zu

$$d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}80651$$

gefunden worden war, betrug nachher

$$d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}80676.$$

Richardson und Fortey[1] geben an, daß Amylalkohol durch den Luftsauerstoff langsam zur entsprechenden Valeriansäure oxydiert werde. Auch ich konnte Säurebildung unter meinen Versuchsbedingungen konstatieren: Eine Emulsion aus 25 cm^3 Wasser und dem gleichen Volumen nicht bestrahlten Amylalkohols verbrauchte mit Phenolphthalein als Indikator 0·20 cm^3 0·0863normaler Barytlauge bis zur deutlichen Rötung, während für den gleichen Versuch mit bestrahltem Amylalkohol 1·20 cm^3 obiger Lauge erforderlich waren.[2]

Würde dieser Mehrverbrauch an Lauge bloß durch Bildung von Isovaleriansäure, beziehungsweise Methyläthylessigsäure bedingt sein, so wären in den 100 *g* Amylalkohol zirka 0·01 *g* dieser Säuren entstanden; da nun das spezifische Gewicht der letzteren sich von dem des Amylalkohols nur um etwa 0·1 unterscheidet, könnte durch diese Säurebildung das spezifische Gewicht des bestrahlten Alkohols nur um eine Einheit der fünften Dezimalstelle erhöht werden, dieser Einfluß ist also zu vernachlässigen. Die beobachtete Dichtenzunahme würde bei absolutem Äthylalkohol durch Aufnahme von 0·08 Gewichtsprozenten Wasser hervorgerufen werden können. Dies würde

[1] Journ. of the Chemical Society of London *69*, 1349 (1896).

[2] Daß die bei der Bestrahlung von Alkoholen mit ultraviolettem Licht entstehenden Gase aus Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff bestehen, haben D. Berthelot und H. Gaudechon nachgewiesen. Comptes rend., *151*, 478, 1349.

unter der früher gemachten Annahme einer Aufnahme von 80 *mg* Wasser durch die bestrahlten 100 *g* Amylalkohol entsprechen, während nur eine Gewichtszunahme von 33 *mg* gefunden worden war. Doch ist, wie erwähnt, die obige Annahme ja nur in erster Annäherung richtig, auch kann sich Alkohol verflüchtigt haben, so daß tatsächlich mehr Wasser aufgenommen wurde, man wird aber wohl auch annehmen müssen, daß aus dem Amylalkohol selbst unter dem Einflusse der ultravioletten Bestrahlung Wasser entstanden ist. Wenigstens konnte eine derartige Wasserbildung aus Äthylalkohol unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung nachgewiesen werden.[1]

Das Drehungsvermögen der verwendeten Fraktion wurde, wie früher beschrieben, vor und nach der Bestrahlung bestimmt, in beiden Fällen auch der Nullpunkt des Apparates mit Wasserfüllung neu ermittelt und, da er sich etwas verschoben hatte, wurde überdies noch ein zweitesmal das Drehungsvermögen eines Teiles der nichtbestrahlten Fraktion gemessen. Alle Bestimmungen wurden bei 20° ausgeführt. Die nachstehende Tabelle gibt diese Messungen wieder.

Tabelle XVI.

Amylalkohol 128°—130° nicht bestrahlt	Wasser	Differenz gegen Wasser	Mittel
— 12° 34 ± 2'	— 9° 14 ± 1'	—3° 20 ± 3'	
167° 20 ± 3'	170° 43 ± 3'	—3° 23 ± 6'	—3° 27'
— 12° 41 ± 2'		—3° 32 ± 4'	
167° 17 ± 2'		—3° 31 ± 3'	
Amylalkohol 128°—130° 3 1/3 Stunden bestrahlt	— 9° 9 ± 2'		
	170° 48 ± 1'		
— 12° 39 ± 2'		—3° 30 ± 4'	
167° 24 ± 2'		—3° 24 ± 3'	—3° 27'

[1] Vgl. A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung; Nr. 7. Wiener Berichte, Bd. CXXII (1913) (im Drucke).

Es war somit das Drehungsvermögen selbst nach einer $3^1/_3$ stündigen Bestrahlung unverändert geblieben.[1] Eine Racemisierung unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes findet hier also jedenfalls nicht statt.

III. Über die Einwirkung auf Jodide.

Gelegentlich des Studiums der Frage, ob sich bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf verschiedene Jodide Unterschiede erkennen ließen, erschien es mir wünschenswert, auch diesbezüglich einige Versuche mit ultraviolettem Lichte anzustellen. Dabei wurden auch gleichzeitig die Salz- und die Wasserstoffionen-Konzentrationen variiert, um Aufschluß zu bekommen über die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von den letzteren. Ferner wurden noch Versuche über den Einfluß der Menge des gelösten Luftsauerstoffes, der Reaktionstemperatur und im voraus zugesetzter Thiosulfatmengen angestellt.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Versuchen über die Einwirkung auf organische Säuren, nur daß die Quarztiegel mit je 10 cm^3 der betreffenden Jodidlösung beschickt wurden. Die Lösungen der Jodide wurden vor ihrer ersten Verwendung durch etwa 5 Minuten mit der Wasserstrahlpumpe ausgepumpt, um von der durch die verschiedene Korngröße des aufgelösten Jodids bedingten Verschiedenheit in der Menge des gelösten Luftsauerstoffes einigermaßen unabhängig zu sein.[2]

---

[1] Da das Drehungsvermögen des optisch-aktiven Amylalkohols nach Marckwald [Berichte der Deutschen Chem. Ges. *34*, 480 (1901)]

$$[\alpha]_D^{20°} = -5 \cdot 90°$$

beträgt, für obige Fraktion aber im Vierdezimeterrohre $\alpha = 3 \cdot 45°$, also

$$[\alpha]_D^{20°} = 1 \cdot 06° \quad (d_{20°} = 0 \cdot 81)$$

gefunden wurde, so waren darin somit 18% an optisch aktivem Amylalkohol (Methyläthylcarbincarbinol) enthalten.

[2] Das verwendete Wasser war dreimal destilliert, wie in Wiener Berichte, Bd. CXX, p. 1227 (1911) beschrieben. Da beim Verdünnen, Säurezusatz usw. die Lösungen wieder geschüttelt wurden, waren sie jedenfalls lufthaltig, so daß auf das Auspumpen kein größeres Gewicht zu legen ist.

Während der Bestrahlung, die wieder bei 8 *cm* Lampenabstand erfolgte, waren die Quarztiegel mit Quarzdeckeln bedeckt.

In den nachstehenden Tabellen ist die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie früher. Unter *Th* sind die Kubikzentimeter 0·00410normaler Thiosulfatlösung angegeben, die zur Entfärbung der bestrahlten 10 cm^3 Jodidlösung verbraucht wurden.

Tabelle XVII.

Neutrale 0·2normale JK-Lösung.

z	*Th l*	*Th r*
150	0·32	0·30

Tabelle XVIII.

Neutrale JK-Lösungen, die 24 Stunden unter Vakuum standen.

z	*Th* 0·3norm. JK *r*	*Th* 0·15norm. JK *l*
150	0·30[1]	0·25[1]

Tabelle XIX.

0·1normale JK-Lösung, die an HCl $^1/_{160}$normal ist.

z	*Th*	*Th*
15	0·70 *r*	0·70 *l*
15	0·55 *l*	0·60 *r*
15	0·20 *r*	0·18 *l*

Tabelle XX.

Die Lösung, wie bei Tabelle XIX, wird im Vakuum auf die Hälfte eingedunstet, daher 0·2normales JK, 0·0125normales HCl.

z	*Th*	*Th*
17	0·30 *r*	0·30 *l*
15	0·40 *l*	0·40 *r*
30	0·27 *r*	0·23 *l*

[1] Nach der Titration wurde mit je 1 cm^3 0·125normaler HCl angesäuert, nach 15 Minuten betrug entsprechend der Jodidzersetzung im zerstreuten Tageslicht der weitere Thiosulfatverbrauch 0·02 cm^3.

Tabelle XXI.

Wie bei Tabelle XX.

z	*Th*	*Th*
15	0·30 *r*	0·35 *l*
16	0·48 *l*	0·42 *r*
15	0·11 *r*	0·10 *l*

Tabelle XXII.

Je 10 cm^3 der Lösung, wie bei Tabelle XIX, werden im Vakuum auf je 8 cm^3 eingedunstet, daher 0·125normale JK-Lösung, die an HCl 0·008normal ist. Die Lösung in einem Tiegel wird auf 58° vorgewärmt.

z	*Th*	*ta*	*te*	*Th*	*ta*	*te*
15	0·40 *r*	58°	43°	0·33 *l*	17°	32°
15	0·29 *l*	33	41	0·40 *r*	28	39
15	0·16 *r*	—	—	0·30 *l*	—	—
15	0·10 *l*	—	—	0·20 *r*	—	—

Tabelle XXIII.

Die Lösung, wie bei Tabelle XIX, wird in einem der beiden Tiegel auf 56° vorgewärmt.

z	*Th*	*ta*	*te*	*Th*	*ta*	*te*
15	0·83 *r*	56°	42°	0·70 *l*	18°	33°
15	0·30 *l*	—	—	0·60 *r*	—	—

Tabelle XXIV.

0·3normale JK-Lösung, die an HCl $^1/_{160}$normal ist.

z	*Th* (Lösung 1 Stunde unter Vakuum)	*Th*
15	0·57	1·07

Tabelle XXV.

Lösung wie bei Tabelle XXIV.

	z	*Th* (0·50 *Th* vorher zugesetzt)	*Th*
	15	0·52 (zusammen also 1·02) *r*	0·98 *l*
	15	0·75	0·85 *r*
	15	0·45	0·40 *l*
	15	0·30[1]	0·32 *r*[1]
	15	0·20	0·25 *l*
Summe...	75	2·72	2·80

[1] Die Lösungen waren leicht getrübt.

Tabelle XXVI.

Lösung wie bei Tabelle XXIV.

z	*Th*	*Th*
60	—	2·55 *r*
75 (15)	3·40 *l*	0·52 *r*

Tabelle XXVII.

Lösung wie bei Tabelle XXIV.

z	*Th* (1·00 *cm*³ *Th* vorher zugesetzt)	*Th*
15	0·20 (zusammen also 1·20) *l*	1·10 *r*
15	0·70 *r*	0·86 *l*
15	0·42 *l*	0·42 *r*

Tabelle XXVIII.

Lösung wie bei Tabelle XXIV.

z	*Th* (1·00 *cm*³ *Th* vorher zugesetzt)	*Th*
30	0·75 (zusammen also 1·75) *l*	1·85 *r*
15	0·42 *r*	0·60 *l*

Tabelle XXIX.

0·2normale, neutrale Lösungen.

z	*Th* (JK)	*Th* (JNa)
68	0·32 *l*	0·30 *r*

Tabelle XXX.

0·1normale Jodidlösungen, die an HCl $^1/_{160}$normal sind.

z	*Th* (JK)	*Th* (JNa)
60	2·20 *l*	0·30 *r*

Tabelle XXXI.

Je 10 *cm*³ der Lösungen wie bei Tabelle XXX werden in den Quarztiegeln durch 18 Stunden unter der Vakuumglocke auf je zirka 6 *cm*³ eingedunstet, so daß sie schließlich 0·17normal an Jodid, 0·01normal an HCl sind.[1]

[1] Durch Titration wurde festgestellt, daß während der 18 Stunden im Vakuum kein Verlust an HCl, beziehungsweise HJ eingetreten ist.

z	*Th* (JK)	*Th* (JNa)
15	0·30 *l*	0·22 *r*
15	0·40 *r*	0·40 *l*
15	0·25 *l*	0·25 *r*
15	0·20 *r* [1]	0·15 *l* [1]

Tabelle XXXII.

Je 10 cm^3 der Lösungen, wie bei Tabelle XXX, werden in den Tiegeln auf je 16 cm^3 mit Wasser aufgefüllt und im Vakuum auf je 13 cm^3 eingedunstet, sie sind somit an Jodid etwa $^1/_{13}$-, an HCl etwa $^1/_{210}$ normal.

z	*Th* (JK)	*Th* (JNa)
15	0·33 *r*	0·28
15	0·44 *l*	0·38
15	0·12 *r* [2]	0·10 [2]

Tabelle XXXIII.

0·1 normale Lösungen von JK und J_2Mg; erstere ist neutral, letztere an $\overline{OH}$ etwa 3.10^{-4} normal.

z	*Th* (JK)	*Th* (J_2Mg)
150	0·26 *r*	0·10 *l*

Tabelle XXXIV.

0·1 normale Jodidlösungen, die an HCl $^1/_{160}$ normal sind.

z	*Th* (JK)	*Th* (J_2Mg)
15	0·82 *r*	0·80
15	0·55 *l*	0·55
15	0·05 [2]	0·05 [2]

Frische Lösungen, Tiegel vertauscht.

15	0·90 *r*	0·80 *l*
15	0·40 *l*	0·40 *r*

[1] Die Lösungen waren leicht getrübt.

[2] Trüb.

Tabelle XXXV.

0·1 normale Jodidlösungen, die an HCl $^1/_{40}$ normal sind.

	z	*Th* (JK)	*Th* (J_2Mg)
	15	0·92 *l*	1·00 *r*
	15	0·60 *r*	0·60 *l*
	15	0·10 *l* [1]	0·03 *r* [1]
Summe....	45	0·62	1·63

Tabelle XXXVI.

Lösungen wie bei Tabelle XXXIV.

z	*Th* (JK)	*Th* (J_2Mg)
45	1·84 *l*	1·76 *r*
15	0·13 *r* [1]	0·06 *l* [1]

Tabelle XXXVII.

Je 10 cm^3 der an Jodid $^1/_{10}$-, an HCl $^1/_{160}$ normalen Lösungen werden in den Quarztiegeln auf je 14 cm^3 aufgefüllt und über Nacht im Vakuum gelassen. Die Lösungen sind nunmehr auf zirka 12·5 cm^3 eingedunstet, daher an Jodid 0·08-, an HCl 0·005 normal.

z	*Th* (JK)	*Th* (J_2Mg)
15	0·40 *l*	0·35 *r*
15	0·35 *r*	0·35 *l*
15	0·15 *l* [1]	0·16 *r* [1]

Tabelle XXXVIII.

Lösungen genau wie bei Tabelle XXXVII, aber vor der Bestrahlung auf 30° erwärmt.

z	*Th* (JK)	*Th* (J_2Mg)
15	0·48 *l*	0·46 *r*
16	0·40 *r*	0·40 *l*
15	0·10 *l* [1]	0·10 *r* [1]

Durch die JK-Lösung wird durch 15 Minuten ein kräftiger Luftstrom geleitet, dabei gehen 2 cm^3 verloren. Die Zeitdifferenz zwischen den beiden Bestrahlungen beträgt 30 Minuten.

[1] Trüb.

z	*Th* (JK)	*Th* (J_2Mg)
15	0·46 (0·55)[1] *l*	0·23 *r*

Durch die MgJ_2-Lösung wird durch 15 Minuten ein kräftiger Luftstrom geleitet, dabei geht etwa die Hälfte verloren.

15	0·30 (0·36)[1]	0·30 (0·60)[1]
15	0·14 (0·17)[1]	0·15 (0·30)[1]

Tabelle XXXIX.

Die 0·1 normalen Jodid-, 0·025 normalen HCl-Lösungen standen 24 Stunden im Vakuum, danach 26 Stunden bei gewöhnlichem Druck.

z	*Th* (JK)	*Th* (J_2Mg)
15	0·82 *l*	0·82 *r*
15	0·70 *r*	0·66 *l*
15	—	0·22 *r*[2]

Tabelle XL.

Neutrale, 0·1 normale Lösungen von JK und J_2Sr.

z	*Th* (J_2Sr)	*Th* (JK)
0	0·03	—
15	0·16	0·05
150	0·40	0·30

Tabelle XLI.

Neutrale, 0·1 normale Lösungen von BaJ_2 und SrJ_2.

z	*Th* (SrJ_2)	*Th* (BaJ_2)
0	0·03	—
15	0·20	0·20
15	0·03	0·03
15	0·04	0·04
150	0·50	0·57

[1] Auf das ursprüngliche Volumen umgerechnet.

[2] Trüb.

Tabelle XLII.

Neutrale, normale Lösungen von BaJ_2 und SrJ_2; von ersterer verbrauchen 10 cm^3 vor der Bestrahlung 0·05 cm^3 *Th*, von letzterer 0·26 cm^3.

z	*Th* (SrJ_2)	*Th* (BaJ_2)
15	0·43 (0·17)	0·51 (0·46)
15[1]	0·28	0·39
17	0·28	0·38
15	0·20	0·30
30	0·20	0·25
15	0·20	0·15

Tabelle XLIII.

0·1 normale Jodidlösungen, die an HCl $^1/_{40}$ normal sind.

z	*Th* (SrJ_2)	*Th* (BaJ_2)
15	0·80	1·02
15	0·67	0·77
30	0·35[2]	0·12[2]

Tabelle XLIV.

0·1 normale SrJ_2-Lösung, die an HCl $^1/_{40}$ normal ist.

z	*Th*	*Th*
15	0·92 *r*	0·80 *l*
15	0·70 *l*	0·72 *r*
15	0·35 *r*	0·25 *l*

Tabelle XLV.

0·1 normale SrJ_2-Lösung, die an HCl $^1/_{160}$ normal ist.

z	*Th*	*Th*
15	1·00 *r*	1·03 *l*
15	0·80 *l*	0·75 *r*
15	0·30 *l*	—
21 Stunden im Dunkeln, 8 Stunden im zerstreuten Tageslichte	—	0·10

[1] Zwischen der vorangegangenen und dieser Bestrahlung waren die mit *Th* entfärbten Lösungen durch 17 Stunden im Dunkeln gestanden, Gelbfärbung war nicht eingetreten.

[2] Nach 2 Minuten im zerstreuten Tageslichte.

Tabelle XLVI.

0·1 normale Jodidlösungen, die an HCl $^1/_{800}$ normal sind.

z	*Th* (JK)	*Th* (J_2Sr)
15	0·55 *r*	1·12 *l*
		+0·16[1]
15	0·40 *l*	0·60 *r*
		+0·15[1]
15	0·15 *r*	0·40
		+0·15[1]
15	0·10	0·10
		0·10[1]

Tabelle XLVII.

0·1 normale Jodidlösung, die an HCl $^1/_{800}$ normal sind.

z	*Th* (JK)	*Th* (BaJ_2)
15	0·60	0·60
15	0·38	0·42
18	0·08	0·12

Tabelle XLVIII.

0·1 normale Jodidlösungen, die an HCl $^1/_{160}$ normal sind.

z	*Th* (JK)	*Th* (BaJ_2)
15	0·73 *l*	0·80 *r*
15	0·50 *r*	0·65 *l*
15	0·23 *l*	0·31 *r*

Tabelle XLIX.

0·1 normale BaJ_2-Lösung.

z	*Th* ($^1/_{40}$ norm. HCl)	*Th* ($^1/_{80}$ norm. HCl)
15	0·95	0·99
15	0·80	0·75
15	0·45	0·37

Tabelle L.

0·1 normale Jodidlösungen, die an HCl $^1/_{40}$ normal sind.

z	*Th* (JK)	*Th* (BaJ_2)
15	0·83 *l*	0·98
15	0·61 *r*	0·75
15	0·26 *r*	0·30

[1] Nach 2 Minuten im zerstreuten Tageslichte.

Tabelle LI.

0·1 normale Jodidlösungen, die an HCl $^1/_{20}$ normal sind.

z	*Th* (SrJ_2)	*Th* (BaJ_2)
15	0·83 *r*	1·02 *l*
15	0·69 *l*	0·77 *r*
15	0·40 *r*	0·40 *l*

Tabelle LII.

0·3 normale JK-Lösung, die in HCl $^1/_{20}$ normal ist.

z	*Th* (kleiner Quarztiegel)
15	1·32
15	1·00
15	0·56

Tabelle LIII.

0·3 normale JK-Lösung, die an HCl $^1/_{40}$ normal ist.

z	*Th*	*Th*
15	1·30 *r*	1·17 *l*
15	0·95 *r*	0·91 *l*
15	0·62 *l*	0·60 *r*
15	0·25	—

Tabelle LIV.

0·3 normale JK-Lösung, die an HCl $^1/_{160}$ normal ist.

z	*Th*	*Th*
15	1·18 *r*	1·10 *l*
15	0·75 *l*	0·82 *r*
15	—	0·45 *r*

Tabelle LV.

Neue neutrale SrJ_2-Lösung aus frisch umkrystallisiertem SrJ_2.

z	*Th* (0·64 norm. SrJ_2)	*Th* (0·064 norm. SrJ_2)
178	1·31	0·32

Die Lösungen werden an HCl $^1/_{160}$ normal gemacht.

Minuten nach dem Ansäuern im zerstreuten Tageslichte	*Th* (0·64 norm.)	*Th* (0·064 norm).
6	+5·80	+0·95
20	+0·80	+1·40
1110	+9·0	+1·32

Die Lösungen werden an HCl $^1/_{50}$ normal gemacht.

1320	+2·65	+0·03

Die Lösungen werden an HCl $^1/_{18}$ normal gemacht.

1440	0	0·10

Tabelle LVI.

Neutrale JK-Lösung.

z	*Th* (0·64 norm.)	*Th* (0·064 norm.)
120	0·48	0·30

Die Lösungen werden an HCl $^1/_{160}$ normal gemacht.

Minuten nach dem Ansäuern im zerstreuten Tageslichte	*Th* (0·64 norm.)	*Th* (0·064 norm.)
18	+0·08	—
42	+0·03	—
1320	+0·10	+0·03

Aus der Betrachtung der voranstehenden Tabellen erkennt man, daß die schwach angesäuerten Jodide von Natrium, Kalium, Magnesium und Barium keine die Versuchsfehler übersteigenden Unterschiede[1] in bezug auf ihre Zersetzlichkeit unter den Versuchsbedingungen zeigen: Für 10 cm^3 0·1 normale Jodidlösungen, die an Chlorwasserstoff $^1/_{160}$ normal sind, werden nach den ersten 15 Minuten Bestrahlungszeit etwa 0·8 cm^3 einer zirka $^1/_{250}$ normalen Thiosulfatlösung verbraucht. Bei den neutralen Lösungen wird im allgemeinen die Zersetzlichkeit bei den Jodiden von Kalium und Natrium kleiner gefunden als die

[1] Auch der trotz überall gleichen Arbeitsweise wohl nicht überall gleiche Gehalt an gelöstem Luftsauerstoff kann Unterschiede vortäuschen.

der Jodide von Barium und Strontium;[1] auch scheint hier die Salzkonzentration eine Rolle zu spielen. Die Versuche mit Strontiumjodid sind aber zweifellos etwas entstellt durch die nach der Bestrahlung neutraler oder schwach saurer ($^1/_{800}$ normal an HCl) Strontiumjodidlösungen nach dem Ansäuern beim Stehen im zerstreuten Tageslichte hier sehr stark hervortretende »Nachgelbung«, eine Erscheinung, die, wie ein Vergleich des Versuches der Tabelle LVI mit dem der Tabelle LV zeigt, beim Jodkalium fast ganz zurücktritt.

Dieser Umstand dürfte wohl auch zum Teile den abweichenden Einfluß erklären, den der Zusatz steigender Säuremengen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Strontiumjodids einerseits und der übrigen untersuchten Jodide andrerseits ausübt. Ordnet man nämlich den nach den ersten 15 Minuten Bestrahlungszeit gefundenen Thiosulfatverbrauch nach steigendem Chlorwasserstoffgehalt der betreffenden Versuche, so erhält man:

Tabelle LVII.

			Normalität an HCl			
			0·00125	0·00625	0·025	0·05
KJ	0·3 n.	Mittelwerte	—	1·09	1·24	1·32
		Äußerste Werte.	—	0·98—1·20	1·17—1·30	—
	0·1 n.	Mittelwerte	0·60	0·77	0·92	—
		Äußerste Werte.	—	0·70—0·90	—	—
MgJ_2	0·1 normal	Mittelwerte ..	—	0·80	1·00	—
BaJ_2	0·1 n.	Mittelwerte	0·60	0·80	0·98	1·02
		Äußerste Werte .	—	—	0·95—1·02	—
SrJ_2	0·1 n.	Mittelwerte	1·12	1·02	0·84	0·83
		Äußerste Werte .	—	1·00—1·03	0·80—0·92	—

[1] Auf die Unterschiede bei den »neutralen«, namentlich den konzentrierteren Lösungen ist aber kein allzu großes Gewicht zu legen, weil es nicht sicher war, ob die Lösungen der verschiedenen Jodide auch wirklich alle vollkommen gleich »neutral« waren, d. h., daß etwa alle die gleiche Wasserstoffionenkonzentration besaßen. Da dieser Fehler bei den konzentrierteren

Während man also bei den übrigen Jodiden ein wenn auch schwaches, die Versuchsfehler kaum übersteigendes Ansteigen der Mittelwerte mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration beobachtet, ist davon beim Strontiumjodid keine Rede, vielmehr zeigen die Mittelwerte hier sogar einen absteigenden Gang.

Über die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit neutraler Jodkaliumlösungen von der Konzentration geben die von W. H. Ross[1] angestellten Versuche Aufschluß. Sie sind allerdings mit den meinigen nicht unmittelbar vergleichbar, denn W. H. Ross setzte je 3 cm^3 der Jodkaliumlösungen in mit Quarzglas luftdicht abgeschlossenen Schalen 10 Minuten lang der Wirkung der von einem Lichtbogen zwischen Aluminiumspitzen ausgehenden Strahlen aus, titrierte das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{1000}$ normalem Thiosulfat und zog davon den Verbrauch bei Jodidlösungen ab, die in mit gewöhnlichen Glasplatten verschlossenen Schalen auf gleiche Weise bestrahlt worden waren.

Man erkennt nun aus den Versuchen von W. H. Ross leicht, daß sich, wenigstens in dem von ihm untersuchten Konzentrationsgebiete, der Verbrauch an Thiosulfat recht genau wie die Logarithmen der betreffenden Jodidkonzentration verhält, wenn man letztere in Milligrammäquivalenten pro Liter (mn) ausdrückt:[2]

	Millinormalität (mn) der JK-Lösung			
	10	100	500	2000
log (mn)	1·00	2·00	2·70	3·30
Kubikzentimeter Thiosulfat....	1·00	1·85	2·68	3·35

Salzlösungen stärker hervortreten mußte als bei den verdünnteren, so wurden die Versuche hauptsächlich mit letzteren (etwa 0·1 normalen) Lösungen ausgeführt, obwohl zu erwarten war, daß ein etwaiger Unterschied in der Zersetzlichkeit der Jodide, der etwa durch die verschiedene Größe des Molekulargewichtes bedingt war, bei den konzentrierteren, schwächer dissoziierten Lösungen stärker hervortreten würde als bei den verdünnteren.

[1] Journ. Am. Chem. Soc., *28*, 786.

[2] Bei der unter den gleichen Bedingungen von Ross untersuchten Reduktion von Ferrisalzlösungen, die 10 g Rohrzucker auf 50 cm^3 enthielten und von denen je 3 cm^3 10 Minuten lang bestrahlt wurden, war die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit — ausgedrückt in Kubikzentimetern

Das gleiche Verhältnis ergibt sich auch aus meinen Versuchen mit Jodkalium trotz der geänderten Versuchsanordnung und auch bei sehr viel längerer Bestrahlungszeit, z. B. aus Tabelle LVI, wo der Verbrauch nach zweistündiger Bestrahlung 0·30, beziehungsweise 0·48 in der 0·064-, beziehungsweise 0·64 normalen neutralen Jodkaliumlösung betrug, sich also wie 1·00 zu 1·60 verhielt, während die Logarithmen der Millinormalitäten sich wie 1·00 zu 1·55 verhalten. Bei den neutralen BaJ_2- und SrJ_2-Lösungen wird dagegen ein stärkeres Anwachsen der während der gleichen Bestrahlungszeit gefundenen Jodausscheidung mit steigender Konzentration beobachtet, nämlich auf etwa das Doppelte, wenn letztere von 0·1- auf 1·0 normal steigt, statt, wie nach obiger Regel zu erwarten war, und, wie oben bemerkt, bei Jodkalium auch angenähert bestätigt gefunden wurde, bloß auf den $1^1/_2$ fachen Wert.

Bei den angesäuerten JK-Lösungen ist der Einfluß der Salzkonzentration angenähert ebenso groß wie bei den neutralen. So beträgt zwischen 0·1- und 0·3 normalen JK-Lösungen das Verhältnis des Verbrauches an Thiosulfat nach den ersten 15 Minuten Bestrahlungszeit 1·51 bei $^1/_{160}$ normaler, 1·30 bei

---

zirka $^3/_{400}$ normaler Kaliumpermanganatlösung — von der Salzkonzentration in Milligrammäquivalenten pro Liter (mn) eine verschiedene:

log mn.....	0·30	0·70	1·00	1·30	1·70	2·00	2·30
$FeCl_2$ cm^3..	0·60	0·70	0·85	1·27	1·93	2·25	2·50
Fe_2SO_4 » ..	—	—	0·40	0·50	1·05	1·70	2·45
$Fe(NO_3)_2$ » ..	—	—	—	—	0·48	0·50	0·55

Bei der Eisensulfatlösung wächst also die Reduktionsgeschwindigkeit im obigen Maße rascher, bei der Eisennitratlösung langsamer, bei der Eisenchloridlösung bis 0·01 normal und von 0·05 normal ab langsamer, zwischen 0·01- und 0·05 normal aber rascher als die Logarithmen der Millinormalitäten, doch ist bei der zuletzt genannten Lösung, wenn man von der kleinsten Konzentration absieht, immerhin wenigstens in erster Annäherung Proportionalität vorhanden. Die Erwartung, daß bei Reaktionen, bei denen der gelöste Luftsauerstoff keine fördernde Rolle spielt, die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration rascher anwachsen würde als bei solchen Reaktionen, wo dies, wie z. B. bei den Jodiden, der Fall ist, trifft demnach nur beim Eisensulfat zu. Doch handelt es sich hier nicht um farblose Lösungen und auch die Absorption der wirksamen Strahlen durch die verschiedenen Eisensalze ist verschieden und daher auch die Reduktion durch gleich intensives Licht.

$^1/_{40}$ normaler Chlorwasserstoffkonzentration, während das Verhältnis der Logarithmen der Millinormalitäten an Jodkalium 1·48 ist.

Gegenüber neutralen werden angesäuerte Jodkaliumlösungen wesentlich rascher zersetzt, so zwar, daß in 0·1normalen Jodkaliumlösungen, die an HCl $^1/_{800}$ Mol pro Liter enthalten, bereits nach einer Bestrahlungszeit von 15 Minuten etwa die doppelte Thiosulfatmenge verbraucht wird wie in gleich konzentrierten neutralen Jodkaliumlösungen nach der zehnfachen Bestrahlungszeit. Bei weiterer Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration nimmt aber, wie man aus Tabelle LVII ersieht, ähnlich wie dies bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf Jodkaliumlösungen beobachtet werden konnte, die Zersetzungsgeschwindigkeit nur mehr langsam zu.

Es dürfte dies zum Teil auch bedingt sein durch die beschränkte Menge der absorbierten, beziehungsweise der überhaupt zur Verfügung stehenden Lichtmenge[1] sowie durch die beschränkte Menge des gelösten Luftsauerstoffes, dessen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit man ja daran erkennt, daß letztere in Lösungen, die vorher längere Zeit unter Vakuum gestanden waren, wesentlich kleiner — weniger als halb so groß — gefunden wird als in nicht so vorbehandelten Lösungen oder in solchen, die nach dem Evakuieren durch längeres Stehen an Luft von Atmosphärendruck sich mit letzterer wieder sättigen konnten. Im Gegensatze dazu fehlt, worauf bereits hingewiesen wurde, ein solcher Einfluß des gelösten Luftsauerstoffes bei der Zersetzung von zweibasischen organischen Säuren, oder tritt wenigstens stark zurück. Die Abnahme der Menge des gelösten Luftsauerstoffes ist auch hauptsächlich schuld daran, daß in nicht evakuierten[2] Lösungen, in der

[1] D. Berthelot und H. Gaudechon finden (Compt. rend. *156*, 707), daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung von wässerigen Lävulose-lösungen verschiedener Konzentration proportional der in der Zeiteinheit absorbierten Lichtmenge ist. In den verdünnten Lösungen ist die Absorption gering und proportional der Konzentration, in den konzentrierten ist sie vollständig und kann daher mit der Konzentration nicht mehr zunehmen.

[1] Abgesehen von dem eingangs erwähnten kurzen Auspumpen der frisch bereiteten Lösungen mit der Wasserstrahlpumpe.

gleichen Versuchsreihe nach den späteren Bestrahlungen immer geringere Jodausscheidungen stattfinden als nach den vorangehenden, während in vorher evakuierten Lösungen nach der zweiten Bestrahlung — entsprechend dem Umstande, daß die Lösung während der Versuchszeit und während der Titration Luft aufnehmen konnte — sogar eine etwas größere Jodausscheidung gefunden wird als nach der ersten Bestrahlung.[1] Daß aber die Abnahme der gelösten Sauerstoffmenge nicht der einzige Grund für den Rückgang der Zersetzungsgeschwindigkeit bei wiederholter Bestrahlung ist, erkennt man daran, daß schon bei der dritten Bestrahlung (je 15 Minuten) in nichtevakuierten Lösungen kleinere Werte erhalten werden als nach der ersten in evakuierten sowie, daß die auch in letzteren nach den späteren Bestrahlungen beobachtete Abnahme durch Einleiten von Luft wohl aufgehoben werden kann, ja danach noch größere Jodausscheidung erreicht wird als nach der ersten Bestrahlung, die Anfangswerte in nichtevakuierten Lösungen aber doch nicht erreicht werden. Es dürfte dieser Rückgang auch auf die nach wiederholten Titrationen — bei Barium- und Strontiumjodid infolge Bildung von schwerlöslichem Sulfat bereits nach der ersten Titration — auftretende Trübung zurückzuführen sein.

Beim Kalium- und Natriumjodid, wo sich kein schwerlösliches Sulfat bilden kann, dürfte diese Trübung wohl durch allmähliche Schwefelausscheidung aus dem Tetrathionat hervorgerufen werden. Daß diese Ausscheidung nur allmählich vor sich gehen kann, erkennt man daraus, daß bei im voraus zur Jodidlösung zugesetztem Thiosulfat, wo also das Tetrathionat im Laufe der Bestrahlung entsteht, keine Trübung bei der ersten Bestrahlung wahrnehmbar ist. Der eben erwähnte Thiosulfatzusatz hat keinen Einfluß auf den schließlichen Gesamtthiosulfatverbrauch.

Daraus folgt, daß das Thiosulfat unter den Versuchsbedingungen nicht merklich angegriffen wird, sowie daß die durch die Jodausscheidung in nicht im voraus mit Thiosulfat versetzten Jodidlösungen schon viel früher eintretende Gelb-

[1] Wiener Berichte, Bd. CXXI, 1329 (1912).

färbung keinen merklichen Einfluß auf die Absorption der wirksamen Strahlen und somit auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ausübt. Letztere wird auch durch Vorerwärmen der Lösung kaum merklich erhöht, was in Übereinstimmung steht mit den Beobachtungen von Ross bei neutralen Jodidlösungen, wo bei 15° und bei 30° die gleichen Resultate wie bei 18° erhalten wurden.

Entsprechend dem Sinken der Zersetzungsgeschwindigkeit bei wiederholter Bestrahlung wird auch bei längerer ununterbrochener Bestrahlung eine geringere Zersetzungsgeschwindigkeit beobachtet als bei kürzerer. Daß die oben erwähnte, durch allmähliche Zersetzung von Tetrathionat eintretende Trübung, solange sie wenigstens nicht zu stark wird, nur einen geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, erkennt man daraus, daß man bei ununterbrochener, nicht allzulanger Bestrahlung eine nur wenig größere Jodausscheidung erhält als wenn man insgesamt zwar gleich lange bestrahlt, aber nach je 15 Minuten die ausgeschiedene Jodmenge zurücktitriert. Allerdings wird durch die häufigen Titrationen im letzteren Falle die gelöste Luftsauerstoffmenge erhöht und so die durch die allmählich entstehende Trübung bedingte Verzögerung wenigstens teilweise kompensiert.

In wenn auch nur sehr schwach alkalisch reagierenden Jodkaliumlösungen wird analog dem Befunde bei der durchdringenden Radiumstrahlung keine Jodausscheidung bei der Bestrahlung beobachtet und auch nach dem Ansäuern der Lösung bleibt letztere farblos, wie ein Versuch zeigt, bei dem 10 cm^3 einer 0·1 normalen Jodkaliumlösung, die an Bariumhydroxyd 0·006 normal war, nach $2^1/_2$ stündiger Bestrahlung in 8 *cm* Abstand farblos war und auch, nachdem sie an Chlorwasserstoff zirka 0·014 normal gemacht worden war, innerhalb einer Stunde im zerstreuten Tageslichte keine Gelbfärbung zeigte.

Auch Kaliumfluorid wird unter den Versuchsbedingungen nicht zersetzt. 10 cm^3 einer normalen neutralen KF-Lösung, die vorher nicht ausgepumpt worden war, wurde durch 2 Stunden in 8 *cm* Abstand bestrahlt; auf Zusatz von Jodkalium war selbst nach dem Ansäuern mit 1 cm^3 0·125 normaler Salzsäure keine Gelbfärbung zu beobachten.

Die Wasserstoffsuperoxydbildung unter den Versuchsbedingungen ist gering. Für 10 cm^3 neutrales Wasser betrug nach 20 Minuten Bestrahlungszeit der Verbrauch an 0·01 normaler Permanganatlösung 0·03 cm^3, in einem anderen Falle wurden nach 45 Minuten 0·08 cm^3 verbraucht. Die indirekte Jodabscheidung durch im ultravioletten Lichte entstandenes Wasserstoffsuperoxyd kommt also hier nicht stark in Betracht. Auch macht es, soweit man dies bei den wegen der Kleinheit der gebildeten Mengen sehr unsicheren Resultaten beurteilen kann, den Eindruck, als ob, die beiderseitige Jodidzersetzung als Vergleichsbasis angenommen, unter den Versuchsbedingungen mit ultraviolettem Lichte relativ weniger Wasserstoffsuperoxyd gebildet würde als durch die durchdringenden Radiumstrahlen. Doch sind schon wegen der außerordentlichen Verschiedenheit der Versuchsdauer die erhaltenen Werte nur schwer miteinander vergleichbar.

Zusammenfassung.

Es werden 0·5- bis 2·0normale Lösungen von Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Apfelsäure und Weinsäure in Quarztiegeln mit einer Quarzquecksilberlampe in 8 *cm* Abstand bestrahlt. Bei sämtlichen Säuren wird eine Abnahme des Alkaliverbrauches, demnach eine Zersetzung wahrgenommen, und zwar die größte bei der Essigsäure, von den zweibasischen Säuren ohne alkoholische Hydroxylgruppe aber bei der Malonsäure, die geringste dagegen bei der Oxalsäure. Durch Eintritt einer alkoholischen Hydroxylgruppe ins Molekül wird die Zersetzungsgeschwindigkeit erhöht.

In farblosen Glasfläschchen wird keine oder nur eine äußerst geringe Zersetzung beobachtet. Es handelt sich demnach nur um eine Wirkung so kurzwelligen Lichtes, wie es wohl noch von Quarz, nicht aber von Glas durchgelassen wird.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Bestrahlungszeit zu und wächst langsamer als die Säurekonzentration; doch ist diese Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration geringer als bei der Zersetzung der Jodide oder der Oxydation der Aldehyde.

Es wird nachgewiesen, daß im Gegensatze wenigstens zur Jodidzersetzung der gelöste Luftsauerstoff hier nur eine untergeordnete Rolle spielen kann, da durch Auspumpen der Säurelösungen die Zersetzungsgeschwindigkeit überhaupt nicht oder nur sehr wenig herabgesetzt wird. Dies wird als teilweise Ursache der geringeren Abweichung von der Proportionalität angesehen.

Während einer $3^1/_3$stündigen Bestrahlung von optisch-aktivem Gärungsamylalkohol kann keine Änderung des Drehungsvermögens wahrgenommen werden, wohl aber Säurebildung; auch wird die Bildung von Wasser aus Amylalkohol in der ultravioletten Bestrahlung wahrscheinlich gemacht.

Es wird die Zersetzung der Jodide von Natrium, Kalium, Magnesium, Barium und Strontium in neutralen und sauren Lösungen untersucht und für die vier zuerst genannten Jodide in 0·1normalen Lösungen, die $^1/_{160}$ Mol HCl im Liter enthalten, innerhalb der Versuchsfehler gleich groß, dagegen für neutrale 0·1normale JK- und JNa-Lösungen kleiner als für ebensolche von BaJ_2 und SrJ_2 gefunden.

Es wird gezeigt, daß bei den Versuchen von Ross mit neutralen JK-Lösungen die Zersetzungsgeschwindigkeit wenigstens angenähert proportional dem Logarithmus der in Millimolen pro Liter ausgedrückten Salzkonzentration anwächst und daß trotz der veränderten Versuchsanordnung die eigenen Versuche mit Jodkalium diesbezüglich ein ungefähr gleiches Verhalten zeigen, und zwar nicht bloß bei neutraler, sondern auch bei saurer Reaktion, während allerdings für die neutralen Barium- und Strontiumjodidlösungen sich ein etwas rascheres Anwachsen der Zersetzungsgeschwindigkeit ergibt.

Jodidlösungen, die an HCl etwa $^1/_{800}$ Mol pro Liter enthalten, werden wesentlich rascher zersetzt als neutrale, während sich bei weiterer Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration beim SrJ_2 eher eine Abnahme, bei den übrigen Jodiden jedenfalls nur mehr eine sehr geringe Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit erkennen läßt.

Es wird die bei rasch hintereinander erfolgenden Bestrahlungen beobachtete Abnahme der Jodausscheidung hauptsächlich auf die Abnahme der Menge des gelösten Luftsauer-

stoffes zurückgeführt und des letzteren Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit dadurch nachgewiesen, daß gezeigt wird, daß letztere auf weniger als den halben Wert herabgedrückt werden kann, wenn man vor der Bestrahlung die Jodidlösungen im Vakuum stehen läßt.

Es wird gezeigt, daß im voraus zugesetztes Thiosulfat, sowie Erhöhen der Reaktionstemperatur keinen erheblichen Einfluß ausübt.

Die sekundäre Jodidzersetzung durch primär gebildetes Wasserstoffsuperoxyd spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Kaliumfluoridlösungen werden unter den Versuchsbedingungen nicht zersetzt.

Mitteilungen aus dem Institute für Radiumforschung.

XL.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 6. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf die Jodide der alkalischen Erden

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Im Anschluß an meine Versuche über den Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen auf Alkalijodide[1] erschien es wünschenswert, auch das diesbezügliche Verhalten der Jodide der alkalischen Erden zu untersuchen.[2] Während sich aber die früheren Untersuchungen ausschließlich auf wässerige Lösungen beschränkten, gelangte jetzt in einem Falle auch eine absolut alkoholische Lösung zur Anwendung, was mit Rücksicht darauf, daß hier Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und sekundäre Jodidzersetzung durch diese primär entstandene Verbindung ausgeschlossen war, einiges Interesse bot.

Die Versuchsanordnung war der bei den Alkalijodiden beschriebenen analog. Statt der dort erwähnten Pulvergläser gelangten in einigen Fällen auch gedämpfte, mit eingeriebenen Glasstopfen versehene Jenenser Erlenmeyerkolben von 200 cm^3 Inhalt zur Verwendung. Zur Bereitung der wässerigen Jodidlösungen wurde das früher[3] beschriebene, dreimal destillierte Wasser benutzt. Vor ihrer ersten Verwendung wurden die

[1] Wiener Berichte, CXX, Abt. IIa, 1373 (1911).

[2] Zumal ja Radium selbst dieser Gruppe angehört.

[3] Ebenda, CXX, Abt. IIa, 1227 (1911).

Jodidlösungen (auch die alkoholische) durch etwa 5 Minuten mit der Wasserstrahlpumpe ausgepumpt, um größere Unterschiede in der Menge des gelösten Luftsauerstoffes, wie sie etwa durch die verschiedene Korngröße des aufgelösten Salzes bedingt sein mochten, zu vermeiden. Doch kamen die Lösungen beim Einfüllen in die Versuchsgefäße sowie auch im Verlaufe des Versuches selbst genügend mit Luft in Berührung, so daß diesbezüglich kein wesentlicher Unterschied gegenüber den früher beschriebenen Versuchen bestand.

Um den Fortschritt der Reaktion zu verfolgen, wurden von Zeit zu Zeit Proben von je 25 cm^3 — wo nicht eine andere Angabe gemacht ist — der Versuchslösung entnommen und mit 0·00410normaler Natriumthiosulfatlösung titriert.

Es gelangten die nachstehenden Radiumpräparate zur Verwendung:

Präparat Nummer	Anion	Gewichte in Milligramm		
		Radium-Bariumsalz	nach der γ-Strahlenmethode bezogen auf den Wiener Radiumstandard	
			Radiummetall	Radiumsalz[1]
20	Cl	228	67·8	89·0
36	Cl	336·7	186·5	245·0
37	CO_3	347·8	142·3	187·0
»Kopf«	Cl	118·7	80·5	105·8

In den nachstehenden Tabellen sind unter HCl und $Ba(OH)_2$ 0·1280normale Lösungen verstanden;[2] z gibt die seit Versuchsbeginn, beziehungsweise die seit einer in den Tabellen erwähnten Versuchsänderung verstrichene Zeit in Stunden an; unter *Th* sind die Kubikzentimeter der oben erwähnten Thiosulfatlösung angeführt, die zur Entfärbung — es wurde durchwegs ohne Anwendung von Stärke als Indikator titriert — von 25 cm^3 der Versuchslösung benötigt wurden; die so erhaltenen

[1] Berechnet mit dem Werte 226·0 für das Atomgewicht des Radiums.

[2] Wo nicht ausdrücklich ein anderer Titer angegeben ist.

Werte sind zum besseren Vergleiche mit den Versuchen mit den Alkalijodiden auf 180 cm^3 Lösung und Kubikmillimeter 0·00504normale Thiosulfatlösung pro Stunde Versuchsdauer umgerechnet; diese letzteren Zahlen finden sich nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Verbrauches für den jeweiligen Blindversuch, beziehungsweise für die Zeit $z = 0$ unter der Rubrik »$\frac{mm^3}{z}$ Th_{II} für 180 cm^3«.[1]

Wo neutrale Lösungen untersucht wurden, erfolgte, wenn nichts anderes angegeben ist, die Titration stets zunächst in diesen; dann erst wurde, wie in den Tabellen angegeben, zumeist mit 0·5 cm^3 obiger Salzsäure angesäuert und die nach einigem Stehen im zerstreuten Tageslicht etwa entstandene Gelbfärbung durch neuerlichen Zusatz von Thiosulfatlösung beseitigt. In den Tabellen ist unter *Th* stets der Gesamtverbrauch an letzterer verstanden, also zuzüglich der zur Entfärbung der neutralen Lösung benötigten Menge.

Die Versuchslösungen befanden sich während der ganzen Versuchsdauer, wo nichts anderes angegeben ist, im Institutskeller in der Radiumkammer, vor Licht geschützt und so weit von fremden Präparaten entfernt, daß eine merkliche Beeinflussung durch letztere nicht stattfinden konnte.

[1] In den entsprechenden Rubriken bei den Tabellen für die Alkalijodide ist der Verbrauch für den Blindversuch nicht abgezogen.

Tabelle I.

Normale, neutrale BaJ_2-Lösung.

Kubikzentimeter Lösung	z	$t°$	Präparat	Minuten nach dem Ansäuern mit 0·5 cm^3 HCl	Gesamtverbrauch Th	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3	Kubikzentimeter $Ba(OH)_2$
	0	16°		—	0·12	—	—
175				4	0·12	—	0·47
	68	16°		—	0·55	37	—
				40	0·58	—	—
150			Nr. 37				
				70	0·60	—	0·49
	187·3	10°		—	1·30	37	—
125				90	1·33	—	0·45
	308	10°		—	1·81	32	—
100				60	1·84	—	0·44
	428	10°	Nr. 36	—	2·53	33	—
75				60	2·55	—	0·42
	550			—	3·47	36	—
50			Nr. 37	50	3·52	—	—
	552[1]			2	3·53	36	—
				32	3·56	—	0·45

[1] Der Rest der ursprünglichen Lösung, der durch 550 Stunden als Blindversuch bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt worden war, zeigte nach dieser Zeit keine Gelbfärbung mehr; 25 cm^3 davon wurden mit 0·5 cm^3 HCl versetzt; nach einer Stunde im zerstreuten Tageslichte wurden 0·11 cm^3 Th und zum Zurücktitrieren der zugesetzten HCl 0·46 cm^3 $Ba(OH)_2$ verbraucht.

Tabelle II.

Normale, neutrale SrJ_2-Lösung.

Kubikzentimeter Lösung	z	$t°$	Präparat	Minuten nach dem Ansäuern mit 0·5 *cm³* HCl	Gesamtverbrauch *Th*	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 *cm³*	Kubikzentimeter $Ba(OH)_2$
	0			—	0·67	—	—
175				2	0·67	—	0·45
	68	16°		1	0·67	—	—
				5	0·9	—	—
				11	1·2	—	—
150				33	1·35	—	—
				80	1·40	(66)[4]	0·40
	187·2	10°	Nr. 36	—	0·67[1]	—	—
				1	1·19	—	—
				2	1·86	—	—
				4	2·02	—	—
125				20	2·85	—	—
				41	3·20	—	—
				95	3·45	(88)[4]	0·36
	308	10°		—	0·95[1]	5[5] (16)[4]	—
				2	3·55	—	—
				5	4·15	—	—
			Nr.	10	4·75	—	—
100			37	20	5·35	—	—
				40	5·70	—	—
				60	5·85	(99)[4]	0·27
	428	10°		—	1·38[1]	10[5] (17)[4]	—
				2	6·61	—	—
				5	8·21	—	—
				10	9·33	—	—
				20	10·35	—	—
				40	11·23	—	—
			Nr.	60	11·48	(149)[4]	0·13
75	550[2]	10°	36	—	2·05[1]	15[5] (20)[4]	—
				2	9·0 (9·9)[3]	—	—
				5	10·83 (11·2)[3]	—	—
				10	11·88 (11·9)[3]	—	—
				20	12·53 (12·4)[3]	—	—
				40	12·83 (12·8)[3]	—	—
				60	12·93	(131)[4]	0·10, 0·09

[1] Nach einer Stunde im zerstreuten Tageslichte noch farblos.

[2] 25 *cm³* der ursprünglichen Lösung, die durch 550 Stunden bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt worden war, verbrauchten 0·13 *cm³ Th*; eine Stunde nach dem Ansäuern mit 0·5 *cm³* HCl betrug der Gesamtverbrauch 0·63 *cm³* und zum Zurücktitrieren der zugesetzten HCl wurden 0·42 *cm³* $Ba(OH)_2$ verbraucht.

[3] Vor dem *Th*-Zusatze mit 0·5 *cm³* HCl versetzt; 10 *cm³* obiger Lösung mit 2 *cm³* HCl versetzt, verbrauchen nach 40 Minuten 4·65 *cm³*, nach 65 Minuten 6·70 *cm³ Th*.

[4] Nach Abzug des Blindversuches.

[5] Nach Abzug des Verbrauches $z = 0$.

Tabelle III.

Zehntelnormale BaJ_2-Lösung, die ursprünglich 56.10^{-5} Mole HCl im Liter enthielt und vor dem Einlegen des Radiumpräparates Nr. 37 durch 5 Stunden im Vakuum (15 *mm*) gestanden war. Es wird das Gefäß benutzt, in dem der Versuch der Tabelle II (SrJ_2) ausgeführt worden war.

Die Versuchstemperatur beträgt 6 bis 9°.

Kubikzentimeter Lösung	z	Gesamtverbrauch *Th*	Anmerkung	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3	Kubikzentimeter 0·0860-normale $Ba(OH)_2$
170	0	0·03	—	—	0·17
	65·2	0·60	1h nach Zusatz von 1 cm^3 HCl unverändert.	51	0·15
145					
	113·2	0·90	1h nach Zusatz von 1 cm^3 HCl unverändert.	45	0·15
120					
	161·2	1·10	2h nach Zusatz von 2 cm^3 HCl unverändert.	38 (36)[1]	—
95					
	209·7	1·42	1h nach Zusatz von 1 cm^3 HCl unverändert.	39 (37)[1]	—
		0·10	Für Blindversuch nach 211h.	2	—
80			Versuchslösung und Blindversuch werden an HCl 0·0162 normal gemacht; an BaJ_2 sind sie nunmehr 0·087 normal.		
	(256·6)	(2·08)	1h nach Zusatz von 10 cm^3 HCl unverändert.	90[3]	4·7
	46·9[2]	0·66[2]			
		(2·82)	—		
	(305·3)	1·40[2]		90[3]	4·7
55	95·6[2]	(2·85)			
		1·43[2]			
	—	(0·20)	Für Blindversuch nach 96h (307)h.	74	4·6

[1] Nach Abzug des Blindversuches.

[2] Seit dem stärkeren Ansäuern.

[3] Zuwachs seit dem stärkeren Ansäuern nach Abzug des Zuwachses beim Blindversuch unter Berücksichtigung der Volumvermehrung.

[4] Zuwachs seit dem stärkeren Ansäuern unter Berücksichtigung der Volumvermehrung.

Tabelle IV.

Zehntelnormale SrJ_2-Lösung, die ursprünglich 56.10^{-5} Mole HCl im Liter enthielt und vor dem Einlegen des Radiumpräparates Nr. 36 durch 5 Stunden im Vakuum (15 *mm*) gestanden war. Es wird das Gefäß benutzt, in dem der Versuch der Tabelle I (BaJ_2) ausgeführt worden war.

Die Versuchstemperatur beträgt 6 bis 9°.

Kubikzentimeter Lösung	z	Gesamtverbrauch *Th*	Minuten nach weiterem HCl-Zusatz	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3, nach Abzug des Blindversuches	Kubikzentimeter 0·0860-normale $Ba(OH)_2$
170	0	—	—	—	0·18
	65·2	2·10	—	173[1]	0·08
145		2·13[1]	—	—	—
		2·16	60 (1 cm^3 HCl)	—	—
	113·2	2·80	—	136	0·03
120		3·30	70 (0·5 cm^3 HCl)	162	—
		3·33	140	163	—
	161·2	2·90	—	—	—
95		4·00	30 (0·5 cm^3 HCl)	139	—
		4·05	70	—	—
		4·08	160 (2+0·5 cm^3 HCl)	142	—
	209·7	2·95	—	—	—
		4·55	30 (0·5 cm^3 HCl)	122	—
		4·70	60 (2+0·5 cm^3 HCl)	126	—
		0·18	Für Blindversuch nach 211[h].	5	—
80			Versuchslösung und Blindversuch werden nunmehr an HCl 0·0162 normal gemacht, an SrJ_2 0·087 normal.		
	(256·6)	6·17[1]	—	224[2]	—
	46·9	6·17	96 (10 cm^3 HCl)		
	(305·3)	7·05[1]	—	146[2]	4·6
55	95·6	7·03[1]	—		4·58
		0·70	Für Blindversuch nach 96 (307)[h].	33[2]	4·6

[1] Nach einstündigem Stehen im zerstreuten Tageslicht unverändert.

[2] Zuwachs seit dem stärkeren Ansäuern nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Zuwachses beim Blindversuch unter Berücksichtigung der Volumvermehrung und Benutzung des Wertes 4·70 für 209·7 Stunden.

Tabelle V.

Normale BaJ_2-Lösung, die ursprünglich 4.10^{-4} Mole HCl im Liter enthielt.

Versuchstemperatur 6 bis 9°. Präparat Nr. 37.

Kubikzentimeter Lösung	z	Gesamtverbrauch *Th*	Anmerkung	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für $180^3\ cm^3$ nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Anteils des Blindversuches	Kubikzentimeter 0·086-normale BaOH
153	23	0·55	30m nach Zusatz von 1 cm^3 HCl unverändert.	135	0·11
128					
	46·7	0·90	40m nach Zusatz von 2 cm^3 HCl unverändert.	108	—
103					
	95·5	1·40	—	80	—
78		1·43	40m nach Zusatz von 2 cm^3 HCl.	—	—
	142	1·81	1h nach Zusatz von 2 cm^3 HCl unverändert.	69	0·03
		0·18	Für Blindversuch nach 189h.	6	0·10
63			Versuchslösung und Blindversuch werden an HCl 0·0189-, an BaJ_2 0·8 normal gemacht.		
	(188·1)	4·05	—	257[1]	5·5
	46·1	4·07	—		
		0·70	Für Blindversuch nach 48·3 (237·3)h.	67[1]	—

[1] Zuwachs seit dem stärkeren Ansäuern nach Abzug des Zuwachses beim Blindversuch unter Berücksichtigung der Volumvermehrung.

Tabelle VI.

Normale MgJ_2-Lösung, zur Neutralisierung von 25 cm^3 waren 0·77 cm^3 HCl erforderlich, es wird von letzterer noch so viel zugesetzt, daß die Lösung 4.10^{-4} Mole HCl im Liter enthält.

Versuchstemperatur 6 bis 9°. Radiumpräparat Nr. 36.

Kubikzentimeter Lösung	z	Gesamtverbrauch Th	Anmerkung	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3 nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Anteils des Blindversuches	Kubikzentimeter 0·0860-normale $Ba(OH)_2$
161	23	0·40	30m nach Zusatz von 1 cm^3 HCl unverändert.	99	—
136					
	46·8	0·60	40m nach Zusatz von 2 cm^3 HCl unverändert.	73	—
111					
	95·5	0·78	—	45	0·10
		0·84	40m nach Zusatz von 2 cm^3 HCl.	—	—
86					
	142	0·95	—	36	0·07
		1·00	1h nach Zusatz von 2 cm HCl.	—	—
		0·10	Für Blindversuch nach 189h.	3	0·12
73			Es werden die Versuchslösung und die des Blindversuches mit so viel HCl versetzt, daß sie an letzterer 0·0195-, an MgJ_2 0·8 normal sind.		
	(188·1)	3·50	—	285[1]	5·55
	46·1	3·50	—		5·53
		0·50	Für Blindversuch nach 48·3 (237·3)h.	51	—

[1] Es ist bloß der nach Zusatz der größeren HCl-Menge eingetretene Zuwachs — unter Berücksichtigung der Volumvermehrung — nach Abzug des betreffenden Zuwachses für den Blindversuch berücksichtigt.

Tabelle VII.

0·64normale, ausgepumpte, neutrale SrJ_2-Lösung, bereitet aus frisch umkrystallisiertem Salze; Präparat Nr. 20.

Kubikzentimeter Lösung	z	Temperatur	Gesamtverbrauch *Th*	Minuten nach dem Ansäuern mit 0·5 cm^3 HCl	$\frac{mm^3 Th_{II}}{z}$ nach Abzug des Verbrauches für den Blindversuch
80	118·7	5°	0·50	—	21
			0·70	2	—
			0·75	5	—
			0·80	10	—
			0·95	20	—
			1·05	40	—
			1·15	60	53
			1·43	Nach 23h im Dunkeln.	—
	310h		0·90 0·93	—	16
55			1·40 1·60	5	—
			1·70 1·70	10	—
			1·82 1·92	20	—
			1·97 2·07	41	—
			2·07 2·17	61	39
			2·30 2·45	Nach 23·5h im Dunkeln.	—
			0·08	Für den Blindversuch nach 310h.	2
			0·30	45m nach dem Ansäuern mit 0·5 cm^3 HCl.	6

Tabelle VIII.

0·555 normale, aus frisch umkrystallisiertem SrJ_2 bereitete Lösung, die vor Zusatz des Radiumpräparates »Kopf« durch 24 Stunden unter Vakuum (15 *mm*) gestanden war und 56.10^{-5} Mole HCl im Liter enthielt.

Versuchstemperatur 4°.

Kubikzentimeter Lösung	z	Gesamtverbrauch *Th*	Anmerkung	Kubikzentimeter 0·07538-normale $Ba(OH)_2$	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3 nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Verbrauches für den Blindversuch
150	0	0·92	—	0·17	—
	23·8	1·87	—	—	158
125		1·92	23m nach Zusatz von 0·5 cm^3 HCl.	—	—
	73·6	3·16[1]	—	—	103
		3·50	13m nach Zusatz von 0·5 cm^3 HCl.	—	130
100		1·87	Für Blindversuch nach 74h bei 16°.	—	75
	120·7	3·25	—	—	17
		3·33	Nach 1h im zerstreuten Tageslichte.	—	23
85		4·00	18m nach Zusatz von 0·5 cm^3 HCl.	—	55
		5·00	Nach 23h im Dunkeln.	—	—
		2·87	Für Blindversuch nach 122h bei 16°.	—	94

[1] Nach 2 Stunden im zerstreuten Tageslichte unverändert.

Kubikzentimeter Lösung	z	Gesamtverbrauch Th	Anmerkung	Kubikzentimeter 0·07538-normale $Ba(OH)_2$	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3 nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Verbrauches für den Blindversuch
85			Es wird zur Versuchslösung und zur Lösung des Blindversuches so viel HCl zugesetzt, daß beide an letzterer 0·0159-, an SrJ_2 0·49 normal werden.		
	(144·2) 23·5	5·15	—	—	284[1]
70		5·22	Nach 22·7^h im Dunkeln.	—	—
	(167·5) 46·8	6·20	—	—	209
45		3·50	Für den Blindversuch nach 45 (167)^h bei 16°.	—	127
	(192·6) 71·9	7·42	—	4·82	215
		3·75	Für den Blindversuch nach 70^h, davon 25^h bei 4°.	5·00	100

[1] Zuwachs nach dem stärkeren Ansäuern nach Abzug des betreffenden Zuwachses beim Blindversuch und unter Berücksichtigung der Volumvermehrung.

Tabelle IX.

Normale, neutralisierte Lösung von CaJ_2, die vor Versuchsbeginn durch 10 Minuten ausgepumpt wurde. Radiumpräparat »Kopf«.

Kubikzentimeter Lösung	z	Temperatur	Gesamtverbrauch *Th* »Kopf«	Gesamtverbrauch *Th* »Blind«	Anmerkung	Differenz gegen »Blind«	Kubikzentimeter 0·0863-normale $Ba(OH)_2$	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3 nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Verbrauches für den Blindversuch
150	71·7	6°	0·38	—	—	—	—	26
125			0·55	—	1m	—	—	—
			1·10	—	25m nach Zusatz von 1 cm^3 HCl	—	—	—
			1·65	—	65m	—	—	—
			1·95	—	20h im Dunkeln.	—	—	—
	263·5	7°	0·95	0·25	—	0·70	—	16 (6)[1]
			1·32	0·40	7m	0·92	—	—
			1·37	0·53	10m nach Zusatz von 1 cm^3 HCl	0·84	—	—
			1·55	0·72	25m im zerstreuten Tageslichte	0·83	—	—
100			1·67	0·94	60m	0·73	—	—
			2·12	1·34	Nach 21h im Dunkeln.	0·78	—	—
					Es werden beide Lösungen an HCl 6.10^{-4} normal gemacht.			

[1] Blindversuch.

Kubikzentimeter Lösung	z	Temperatur	Gesamtverbrauch *Th* »Kopf«	Gesamtverbrauch *Th* »Blind«	Anmerkung	Differenz gegen »Blind«	Kubikzentimeter 0·0863-normale $Ba(OH)_2$	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3 nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Verbrauches für den Blindversuch
—	(288) 24·5	7°	1·65	—	—	—	—	100[2]
75			1·80	—	Nach 52m.	—	—	—
			2·30	—	10m } nach Zusatz von 1 cm^3 HCl.	—	—	—
			2·60	—	25m }	—	—	—
			3·20	—	Nach 21h im Dunkeln.	—	—	—
50	(312) 48·5	7°	1·95	—	Nach 1h unverändert.	—	—	53[2]
			2·60	—	10m nach Zusatz von 1 cm^3 HCl.	—	—	—
			3·20	—	Nach 23h im Dunkeln.	—	—	—
48	(336·5) 73	7°	2·00[3]	1·10[3]	Nach 30m unverändert.	0·90	—	16[2] (68)[1]
			2·75	1·43	10m } nach Zusatz von 1 cm^3 HCl.	1·32	—	—
			3·00	1·68	25m }	1·32	—	50[2] (77)[1]
			3·20	1·93	Nach 21h im Dunkeln.	1·27	—	—
					Die Lösungen werden mit so viel HCl versetzt, daß sie an letzterer 0·0233-, an CaJ_2 0·8 normal sind.			
38	(359·7) 23·2	—	8·0[3]	3·25[3]	—	4·75	—	1010[4] (588)[1]
			8·5	4·0	Nach 30m im zerstreuten Tageslichte.	4·50	6·38 (6·65)[1]	859[4, 5] (657)[1, 5]
	384·5 48·0	—	15·0[3]	4·50[3]	—	10·50	—	1190 (437)[1]
			15·15	4·7	Nach 30m im zerstreuten Tageslichte.	10·45	6·10 (6·50)[1]	—

[1] Blindversuch. [2] Zuwachsdifferenz von $z = 263·5$ ab. [3] Je 10 cm^3 titriert. [4] Zuwachsdifferenz von $z = 336·5$ ab. [5] Bezogen auf den 25 Minuten nach dem HCl-Zusatz erhaltenen Wert des vorangehenden Versuches unter Berücksichtigung der Volumvermehrung.

Versuche in absolut alkoholischer Lösung.

Bei dem in der nachstehenden Tabelle X wiedergegebenen Versuche wurde wasserfreies Magnesiumjodid (Kahlbaum) in absolutem Alkohol $\left(d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78511\right)$ gelöst und zu 200 cm^3 der Lösung 0·9 cm^3 normale absolut alkoholische Salzsäure hinzugefügt, entsprechend der Säuremenge, welche die ursprüngliche Lösung nach dem Versetzen mit dem gleichen Volumen Wasser mit Phenolphtalein als Indikator bis zur Entfärbung erforderte. Vor den nachstehend angegebenen Titrationen waren immer je 10 bis 25 cm^3 der alkoholischen Versuchslösung mit je 25 cm^3 Wasser und 1 cm^3 zirka achtelnormaler Salzsäure versetzt worden. Die Bestimmungen im Blindversuche wurden immer in gleicher Weise ausgeführt. In der Tabelle ist der Thiosulfatverbrauch stets auf 25 cm^3 Versuchslösung umgerechnet (siehe Tabelle X).

Zum Unterschiede von dem vorausgehenden wird bei dem folgenden Versuche, der in Tabelle XI wiedergegeben ist, wasserfreies Magnesiumjodid in absolutem Alkohol $\left(d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78510\right)$ gelöst, die Lösung von der beim Stehen über Nacht eingetretenen Trübung abfiltriert[1] und weder beim Radiumversuch noch beim Blindversuch HCl hinzugefügt, so daß — die Lösungen enthielten, wie die Bestimmung für $z = 0$ zeigt, bereits zu Beginn des Versuches freies Jod — wohl ein, wenn auch geringer Überschuß an Hydroxylionen vorhanden war. Vor den Titrationen wurden je 25 cm^3 der Versuchslösungen mit dem gleichen Volumen Wasser und 4 cm^3 HCl versetzt (siehe Tabelle XI).

Zum besseren Vergleiche obiger Versuche untereinander und mit den mit Alkalijodiden ausgeführten sind in der nachstehenden Tabelle die Mittelwerte, beziehungsweise bei 4 bis 6.10^{-4} Molen HCl pro Liter die Anfangswerte des stündlichen

[1] Während der langen Versuchsdauer tritt sowohl beim Radium- als auch beim Blindversuche abermals Trübung ein.

Kubikzentimeter Lösung	z	Temperatur	Gesamtverbrauch *Th* »Kopf«	Gesamtverbrauch *Th* »Blind«	Anmerkung	Differenz gegen »Blind«	Kubikzentimeter 0·0863-normale $Ba(OH)_2$	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3 nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Verbrauches für den Blindversuch
—	(288) 24·5	7°	1·65	—	—	—	—	100[2]
75			1·80	—	Nach 52m.	—	—	—
			2·30	—	10m nach Zusatz von 1 cm^3 HCl.	—	—	—
			2·60	—	25m nach Zusatz von 1 cm^3 HCl.	—	—	—
			3·20	—	Nach 21h im Dunkeln.	—	—	—
50	(312) 48·5	7°	1·95	—	Nach 1h unverändert.	—	—	53[2]
			2·60	—	10m nach Zusatz von 1 cm^3 HCl.	—	—	—
			3·20	—	Nach 23h im Dunkeln.	—	—	—
48	(336·5) 73	7°	2·00[3]	1·10[3]	Nach 30m unverändert.	0·90	—	16[2] (68)[1]
			2·75	1·43	10m nach Zusatz von 1 cm^3 HCl.	1·32	—	—
			3·00	1·68	25m nach Zusatz von 1 cm^3 HCl.	1·32	—	50[2] (77)[1]
			3·20	1·93	Nach 21h im Dunkeln.	1·27	—	—
					Die Lösungen werden mit so viel HCl versetzt, daß sie an letzterer 0·0233-, an CaJ_2 0·8normal sind.			
	(359·7) 23·2	—	8·0[3]	3·25[3]	—	4·75	—	1010[4] (588)[1]
38	384·5 48·0	—	8·5	4·0	Nach 30m im zerstreuten Tageslichte.	4·50	6·38 (6·65)[1]	859[4, 5] (657)[1, 5]
			15·0[3]	4·50[3]	—	10·50	—	1190 (437)[1]
			15·15	4·7	Nach 30m im zerstreuten Tageslichte.	10·45	6·10 (6·50)[1]	—

[1] Blindversuch. [2] Zuwachsdifferenz von $z = 263·5$ ab. [3] Je 10 cm^3 titriert. [4] Zuwachsdifferenz von $z = 336·5$ ab.
[5] Bezogen auf den 25 Minuten nach dem HCl-Zusatz erhaltenen Wert des vorangehenden Versuches unter Berücksichtigung der Volumvermehrung.

Versuche in absolut alkoholischer Lösung.

Bei dem in der nachstehenden Tabelle X wiedergegebenen Versuche wurde wasserfreies Magnesiumjodid (Kahlbaum) in absolutem Alkohol $\left(d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78511\right)$ gelöst und zu 200 cm^3 der Lösung 0·9 cm^3 normale absolut alkoholische Salzsäure hinzugefügt, entsprechend der Säuremenge, welche die ursprüngliche Lösung nach dem Versetzen mit dem gleichen Volumen Wasser mit Phenolphtalein als Indikator bis zur Entfärbung erforderte. Vor den nachstehend angegebenen Titrationen waren immer je 10 bis 25 cm^3 der alkoholischen Versuchslösung mit je 25 cm^3 Wasser und 1 cm^3 zirka achtelnormaler Salzsäure versetzt worden. Die Bestimmungen im Blindversuche wurden immer in gleicher Weise ausgeführt. In der Tabelle ist der Thiosulfatverbrauch stets auf 25 cm^3 Versuchslösung umgerechnet (siehe Tabelle X).

Zum Unterschiede von dem vorausgehenden wird bei dem folgenden Versuche, der in Tabelle XI wiedergegeben ist, wasserfreies Magnesiumjodid in absolutem Alkohol $\left(d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78510\right)$ gelöst, die Lösung von der beim Stehen über Nacht eingetretenen Trübung abfiltriert[1] und weder beim Radiumversuch noch beim Blindversuch HCl hinzugefügt, so daß — die Lösungen enthielten, wie die Bestimmung für $z = 0$ zeigt, bereits zu Beginn des Versuches freies Jod — wohl ein, wenn auch geringer Überschuß an Hydroxylionen vorhanden war. Vor den Titrationen wurden je 25 cm^3 der Versuchslösungen mit dem gleichen Volumen Wasser und 4 cm^3 HCl versetzt (siehe Tabelle XI).

Zum besseren Vergleiche obiger Versuche untereinander und mit den mit Alkalijodiden ausgeführten sind in der nachstehenden Tabelle die Mittelwerte, beziehungsweise bei 4 bis 6.10^{-4} Molen HCl pro Liter die Anfangswerte des stündlichen

[1] Während der langen Versuchsdauer tritt sowohl beim Radium- als auch beim Blindversuche abermals Trübung ein.

Tabelle X.

Normale »neutralisierte« MgJ_2-Lösung; Präparat »Kopf«.

Kubikzentimeter Lösung	z	Temperatur	Gesamtverbrauch *Th*	Anmerkung	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 cm^3 nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Anteils des Blindversuches
125	0		0·10	—	—
	23·5	3°	0·65	Nach 20m unverändert.	37 (137)[1]
100			0·50	Blindversuch nach 24h bei 16°.	100
75	66		1·30	—	53
	113	3°	2·12[2]	—	93
56			0·70	Blindversuch nach 113h, davon 89 bei 3°. Es werden die Lösungen mit 0·025 Mole HCl pro Liter versetzt.	31 (13)[3]
	(162·5)	4°	23·9[2]	—	1745
	49·5		7·75[2]	Für den Blindversuch nach 49·5h bei 4°.	836
36	96·8	3°	47·8[2]	—	1668
			18·5[2]	Für den Blindversuch nach 97h bei 3°.	1075

[1] Nach Abzug des Verbrauches $z = 0$.

[2] Je 10 cm^3 Lösung titriert.

[3] Bloß für die Versuchsdauer (89 Stunden) bei 3°.

Tabelle XI.

Normale, nicht neutralisierte MgJ_2-Lösung; Präparat »Kopf«.

Kubikzentimeter Lösung	z	Temperatur	Gesamtverbrauch *Th*		Anmerkung	Differenz gegen Blindversuch (berechnet für das entsprechende z)	$\frac{mm^3\ Th_{II}}{z}$ für 180 mm^3 für »Kopf« nach Abzug des der Versuchsdauer entsprechenden Anteils des Verbrauches beim Blindversuch	
			»Kopf«	»Blind«			»Kopf«	»Blind«
150	0	—	—	1·05	—	—	—	—
125	72·2	4°	1·69	—	—	—	39	—
100	173·7	4°	2·45	—	—	—	34	—
	288	5°	3·50	1·70	—	1·80	37	13
			3·80	—	10^m } nach dem Säurezusatz.	—	—	—
			4·10	2·0	33^m }	2·10	44	—
	408·5	5°	4·40	—	Ohne Säurezusatz.	—	—	—
75			4·47	1·60	—	2·87	41	—
			4·77	1·75	12^m }	3·02	—	—
			5·12	2·0	35^m } nach dem Säurezusatz	5·12	—	—
			5·37	2·1	52^m }	3·27	47	—

Verbrauches an Kubikmillimetern 0·00504 normaler Thiosulfatlösung pro 180 cm^3 Versuchslösung nach Abzug der Verbrauches für den Blindversuch zusammengestellt. Die Zahlen in eckigen Klammern geben den Verbrauch etwa eine Stunde nach dem Ansäuern, die in runden Klammern den Verbrauch für den Blindversuch. Die Exponenten geben die Stärke der verwendeten Radiumpräparate in Milligrammen Radiummetall bezogen auf den Wiener Standard. War bei einem Jodid durchwegs das gleiche Präparat in Verwendung, so ist dies in der Überschrift vermerkt (z. B. 81 *mg* Ra) und die Exponenten entfielen. Die Zahlen vor dem »n.« geben die Konzentration der Jodide in Grammäquivalenten pro Liter, für die Salzsäure sind diese Werte unter HCl angeführt (siehe Tabelle XII).

Unter den Versuchen mit Strontiumjodid werden die bei den ursprünglich neutralen Lösungen erhaltenen Resultate durch die sehr beträchtliche Jodabscheidung nach dem Ansäuern unsicher gemacht, eine Erscheinung, die bei den Versuchen mit den übrigen Jodiden nicht oder doch nur in ganz unbedeutendem Maße beobachtet wurde. Übrigens konnte auch bei der Einwirkung von ultraviolettem Lichte bei Strontiumjodidlösungen in einigen Fällen ein von dem der übrigen Jodide etwas abweichendes Verhalten konstatiert werden. Man wird im vorliegenden Falle für das Strontiumjodid in schwach alkalischen Lösungen — durch den Fortschritt der Reaktion werden ja, worauf bereits bei den Alkalijodiden hingewiesen wurde, die ursprünglich neutralen Lösungen schwach alkalisch — in besonders starkem Maße zunächst die Bildung von labilen Jodverbindungen[1] annehmen müssen, die beim Ansäuern unter Jodabscheidung rasch zersetzt werden. Es dürfte daher wohl richtiger sein, zum Vergleiche mit den übrigen Jodiden den etwa eine Stunde nach dem Ansäuern erhaltenen Thiosulfatverbrauch heranzuziehen, also in der Tabelle XII die Zahlen in eckigen Klammern. Danach ergibt sich, soweit man bei dem starken Schwanken der Resultate infolge der schon bei den Alkalijodiden besprochenen Unsicherheiten, der (bei den Alkalijodiden) nicht durchwegs gleichen Versuchsanordnung, der

[1] Über die Verhältnisse bei Jodkalium vgl. Wiener Berichte, CXX, 1396 (1911).

Tabelle XII.

HCl	NaJ	KJ	MgJ_2		CaJ_2	SrJ_2	BaJ_2
0	124 *mg* Ra	—	Wasser, 187 *mg* Ra	Alkohol, 81 *mg* Ra	81 *mg* Ra	—	142 *mg* Ra
0	—	1 n. 20^{92}	—	1 n. nicht neutralisiert 38 [46] (13)	1 n. 21 (6)	1 n. 18 $[126]^{187}$	1 n. 35
0	—	1 n. 28^{311}	—	1 n. neutralisiert 61 (66)	—	$0{\cdot}6$ n. 19 $[46]^{68}$	—
0	—	$0{\cdot}1$ n. 7^{92}	—	—	—	—	—
0	—	$0{\cdot}1$ n. 16^{311}	—	—	—	—	—
4 bis 6.10^{-4}	1 n. 45 [1]	1 n. $193^{72,\ 77}$ (326)	1 n. 99	—	1 n. 100 (68)	$0{\cdot}6$ n. 158^{81} (85)	1 n. 135 (6)
4 bis 6.10^{-4}	—	$0{\cdot}1$ n. 79^{72} (15)[2]	—	—	—	$0{\cdot}1$ n. 173^{187} (5)	$0{\cdot}1$ n. 42 (2)
4 bis 6.10^{-4}	—	$0{\cdot}1$ n. 47^{151} [3]	—	—	—	$0{\cdot}1$ n. 173^{187} (5)	$0{\cdot}1$ n. 42 (2)
4 bis 6.10^{-4}	—	$0{\cdot}1$ n. 49^{72}	—	—	—	$0{\cdot}1$ n. 173^{187} (5)	$0{\cdot}1$ n. 42 (2)
2.10^{-2}	—	—	$0{\cdot}8$ n. 285 (51)	$0{\cdot}8$ n. 1717 (956)	$0{\cdot}8$ n. 1100 (508)	$0{\cdot}5$ n. 236^{81} (114)	$0{\cdot}8$ n. 257 (67)
2.10^{-2}	—	—	—	—	—	$0{\cdot}08$ n. 185^{187}	$0{\cdot}8$ n. 90 (7)

[1] $HCl = 2{\cdot}6.10^{-4}$. [2] $HCl = 10^{-4}$. [3] Lösung ausgepumpt.

Verschiedenheiten der Flüssigkeitsmengen und der Präparatstärken, überhaupt Schlüsse ziehen kann, für neutrale, wässerige Strontiumjodidlösungen weitaus die stärkste Zersetzungsgeschwindigkeit. Auch Bariumjodid scheint noch etwas rascher zersetzt zu werden als Jodkalium und ebenso als Magnesiumjodid, wenn man für letzteres in ursprünglich neutraler wässeriger Lösung aus dem bei einer Salzsäurekonzentration von 6.10^{-4} Molen pro Liter erhaltenen Wert von 99 mit Rücksicht auf das bei den anderen Jodiden gefundene, gleich zu besprechende Verhältnis etwa die Zahl 20 bis 25 extrapoliert.

Auch bei den Versuchen mit ultraviolettem Lichte[1] zeigte sich in neutraler Lösung für die Jodide von Barium und Strontium eine größere Zersetzungsgeschwindigkeit als für die von Kalium und Natrium, doch wird umgekehrt dort für Bariumjodid eher ein höherer Wert als für Strontiumjodid gefunden.

Zusatz von 4 bis 6.10^{-4} Molen HCl pro Liter erhöht, ähnlich wie wir dies bereits bei den Alkalijodiden gesehen haben, die Zersetzungsgeschwindigkeit recht beträchtlich und auch angenähert wie dort im gleichen Verhältnis, nämlich um das Vier- bis Fünffache. Auch hier scheint die Zersetzungsgeschwindigkeit beim Strontiumjodid am größten zu sein, denn der Wert 193 für JK ist mit Rücksicht auf den außerordentlich hohen Verbrauch beim Blindversuch etwas unsicher. Die Zersetzungsgeschwindigkeit für Bariumjodid ergibt sich etwa ebenso groß wie die des Jodkaliums und etwas größer als beim Magnesiumjodid, für Jodnatrium wird der kleinste Wert gefunden. Eine weitere Erhöhung der Salzsäurekonzentration auf das 30- bis 50fache erhöht, wie wir dies ähnlich schon bei den Alkalijodiden gesehen haben, die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr allzu stark, eine Ausnahme macht nur der Versuch mit Calciumjodid, wo allerdings mehr als Verzehnfachung eintritt.

Im übrigen erkennt man auch wieder bei den neuen Versuchen die sehr starke Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Salzkonzentration. Wird letztere verzehnfacht, so steigt erstere nur auf etwa das

[1] Vgl. A. Kailan, Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte. Wiener Berichte, Bd. CXXII, IIa (1913, im Drucke).

Zwei- bis Dreifache, also ähnlich wie bei den Alkalijodiden und ähnlich auch wie bei der Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Jodide.

In der absolutalkoholischen Lösung erfolgt die Zersetzung — natürlich immer nur gemessen nach dem Thiosulfatverbrauch — mit Rücksicht auf die Anwendung eines schwächeren Präparates nicht viel langsamer als in der wässerigen Lösung, die 4.10^{-4} Mole Chlorwasserstoff pro Liter enthält, also bei Berücksichtigung des erwähnten, bei den anderen Jodiden gefundenen Verhältnisses etwa viermal rascher als in neutaler wässeriger Lösung. Auch bei der im Versuche der Tabelle XI benutzten Lösung, die, wie dort bemerkt, schon bei Beginn einen Überschuß an Hydroxylionen hatte, erfolgt die Zersetzung noch entschieden rascher als in ursprünglich neutraler, wässeriger Lösung. Bei Anwesenheit von etwa 0·02 Molen Chlorwasserstoff pro Liter ergibt sich in alkoholischer Lösung sogar mit einem beträchtlich schwächeren Präparate eine etwa sechsmal größere Zersetzungsgeschwindigkeit als in der gleich sauren wässerigen Lösung. Der Umstand, daß im absoluten Alkohol eine wesentlich größere Reaktionsgeschwindigkeit als im Wasser beobachtet wird, ist von Interesse, zumal ja im ersteren die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und somit eine auf diesem Wege erfolgende sekundäre Jodidzersetzung ausgeschlossen war.

In bezug auf den Einfluß von in den wässerigen Lösungen in der Radiumstrahlung entstandenem Wasserstoffsuperoxyd kann auf das bei den Alkalijodiden Gesagte verwiesen werden, da ja die gesamte gemessene Zersetzungsgeschwindigkeit auch hier von der gleichen Größenordnung wie dort gefunden wurde. Bei den Versuchen in stärker sauren Lösungen — 0·02normal an HCl — muß allerdings die sekundäre Zersetzung durch primär entstandenes Wasserstoffsuperoxyd stärker zurücktreten, da die von letzterer unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung gebildete Menge beim Übergang von neutraler zu an Schwefelsäure normaler wässeriger Lösung erst verdoppelt wird.[1]

[1] Wiener Berichte, CXXI, 1360 (1912).

Ein Vergleich der hier mit den durchdringenden Radiumstrahlen und der in meiner Versuchsanordnung mit ultraviolettem Lichte[1] gefundenen Zersetzungsgeschwindigkeit der Jodide ergibt, wenn man immer nur die bei den jeweilig ersten Bestrahlungen mit der Quarzquecksilberlampe erhaltenen Werte benutzt, je nach der Jodid- und Wasserstoffionenkonzentration und der Stärke der Präparate mit ultraviolettem Lichte in einer 200- bis 800mal kürzeren Zeit die gleiche Zersetzung wie mit den durchdringende Strahlen von etwa 80 bis 200 *mg* Radiummetall enthaltenden Präparaten.

Für das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Wasserstoffsuperoxydbildung ergibt sich etwa 100 : 1, für das der Säurebildungsgeschwindigkeiten aus Orthonitrobenzaldehyd dagegen 10000 bis 20000 : 1.

Es ist also bei den bisher untersuchten Reaktionen zwar die von den durchdringenden Radiumstrahlen einerseits und den ultravioletten Strahlen andrerseits hervorgebrachte Wirkung ihrer Natur nach die gleiche, dagegen ist das Verhältnis der beiderseitigen Reaktionsgeschwindigkeiten bisweilen sogar der Größenordnung nach verschieden.

Ein Zusammenhang zwischen der Größe der Zersetzungsgeschwindigkeit und der Höhe des Molekulargewichtes oder des Äquivalentgewichtes ergibt sich weder bei der durch die Radiumstrahlen noch bei der durch ultraviolettes Licht hervorgerufenen Jodidzersetzung.

In bezug auf das Verhalten bei ultravioletter Bestrahlung zeigt sich kein die möglichen Versuchsfehler übersteigender Unterschied zwischen einer Lösung von Strontiumjodid, die durch 73·6 Stunden den durchdringenden Strahlen des Präparates »Kopf« ausgesetzt war und der ursprünglichen Lösung, wie nachstehender Versuch zeigt. Dabei wurden bei dem in Tabelle VIII wiedergegebenen Versuche von der nach 73·6 Stunden entnommenen Probe je 10 cm^3 vom Radium- und vom Blindversuche nach der Titration mit Thiosulfat in bedeckten Quarztiegeln in 8 *cm* Abstand mit einer Quarz-

[1] Ebenda, CXXII (1913 im Druck).

quecksilberlampe bestrahlt.[1] Das Resultat ist in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle XIII.

0·55normale SrJ_2-Lösung.

Nummer	z	Radium-versuch, zirka $2 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$ HCl pro Liter *Th*	Blindversuch, zirka $3 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$ HCl pro Liter *Th*	Anmerkung
1	2·5	2·70	2·40	Lösungen klar.
2	2·5	1·22	1·53	Lösungen trüb.
3	2·5	2·92	2·95	Zwischen Nr. 2 und 3 waren die Lösungen über Nacht im Dunkeln gestanden.

Zusammenfassung.

Es wird die Geschwindigkeit der unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen erfolgenden Zersetzung der Jodide von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium sowohl in neutralen als auch in schwächer und stärker sauren wässerigen Lösungen gemessen und dabei im allgemeinen ein analoges Verhalten wie bei den Alkalijodiden beobachtet.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate läßt bei einzelnen Jodiden Abweichungen in bezug auf die Größe der Zersetzungsgeschwindigkeit erkennen, welche teilweise die aus verschiedenen namhaft gemachten Gründen allerdings großen möglichen Versuchsfehler übersteigen dürften.

Für Strontiumjodid in ursprünglich neutraler wässeriger Lösung ergibt sich ein von dem der übrigen untersuchten Jodide abweichendes Verhalten.

Magnesiumjodid wird sowohl in neutraler als auch in saurer absolut alkoholischer Lösung rascher als in der entsprechenden wässerigen zersetzt, wenn wie stets als Maß der

[1] Über die weitere Versuchsanordnung vgl. A. Kailan, Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte. Wiener Berichte, CXXII (1913, im Drucke).

Zersetzungsgeschwindigkeit der Thiosulfatverbrauch angesehen wird.

Ein Zusammenhang zwischen der Größe der Zersetzungsgeschwindigkeit und der Höhe des Molekular- oder Äquivalentgewichtes der Jodide läßt sich nicht erkennen.

Es wird auf gewisse Analogien mit der von ultraviolettem Lichte hervorgerufenen Jodidzersetzung hingewiesen.

In den angewandten Versuchsanordnungen wird von einer Quarzquecksilberlampe in 8 *cm* Abstand in einer 200 bis 800mal kürzeren Zeit eine ebenso große Zersetzung hervorgerufen wie von den durchdringenden Strahlen von etwa 80 bis 200 *mg* Radiummetall enthaltenden Präparaten.

Ein Vergleich mit anderen von der durchdringenden Radiumstrahlung und von ultraviolettem Lichte hervorgebrachten Wirkungen ergibt, daß zwar die Natur der von den einen und den anderen Strahlen bewirkten Reaktionen die gleiche, das Verhältnis der beiderseitigen Reaktionsgeschwindigkeiten aber bisweilen sogar der Größenordnung nach verschieden ist.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XLI.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 7.

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurden außer den Präparaten »Kopf« Nr. 20, Nr. 36, Nr. 37, über die bereits in der vorausgegangenen Abhandlung über den Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen auf die Jodide der alkalischen Erden[1] die wesentlichen Daten mitgeteilt worden sind, auch noch das Präparat Nr. 39 benutzt, das 392·5 *mg* Radiumbariumchlorid enthielt, wovon, zufolge der Messung nach der γ-Strahlenmethode und bezogen auf den Wiener Radiumstandard mit dem Werte 226·0 für das Radiumatomgewicht, 42·3 *mg* Radiumchlorid waren, entsprechend 32·2 *mg* Radiummetall.

Wie bei sämtlichen vorausgegangenen Versuchen, wurden auch hier die mit den Präparaten gefüllten Originalfläschchen in Reagenzgläser eingeschmolzen und letztere in die betreffenden Versuchslösungen eingestellt.

I. Die Einwirkung auf eine sterilisierte wässerige Traubenzuckerlösung.

Die beim Studium der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf sterilisierte[2] und nicht sterilisierte[3] Rohrzuckerlösungen beobachtete sehr beträchtliche Abnahme des Drehungsvermögens wurde auf Inversion durch die Wasserstoffionen der gleichzeitig in der Strahlung entstandenen Säure zurückgeführt, nicht aber oder wenigstens praktisch in nicht

[1] Wiener Berichte, CXXII, Abt. IIa, 1913 (im Druck).

[2] Wiener Berichte, CXXI, 2127 (1912).

[3] Wiener Berichte, CXXI, 1395 (1912).

mehr in Betracht kommendem Betrage auf direkte Strahlenwirkung. War dieser Schluß richtig, so mußte bei einem Zucker, bei dem die entstandene Säure keine derartige Wirkung hervorbringen konnte, das Drehungsvermögen praktisch unverändert bleiben. Um nun diese Frage zu entscheiden, wurden je 200 cm^3 einer Lösung, die 180 g Kahlbaum'schen Traubenzucker pro Liter enthielt und in der bei den Versuchen mit sterilisierten Rohrzuckerlösungen beschriebenen Weise bereitet worden war, gleichfalls, wie dort beschrieben, in gedämpfte Erlenmeyerkolben aus Jenenser Glas gefüllt, die mit eingeriebenen Glasstopfen versehen waren und von denen einer mit dem Präparat »Kopf« beschickt war. Die Lösung im zweiten Kolben diente als Blindversuch. Vom Reste der Lösung wurden 8·00 cm^3 auf 65·16 cm^3 verdünnt und davon im Vierdezimeterrohre eines Laurent'schen Halbschattenapparates das Drehungsvermögen bestimmt; das Ergebnis dieser Messung ist in der Tabelle I wiedergegeben.

Der mit dem Radiumpräparat beschickte Kolben blieb nun durch 2850 Stunden vor Licht geschützt bei zirka 5 bis 10° in der Radiumkammer des Institutskellers, während der Kolben mit der Lösung für den Blindversuch, gleichfalls vor Licht geschützt, ebensolange Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde. Nach Ablauf der erwähnten Zeit, nach der in keiner der beiden Lösungen auch nur Spuren von Pilzbildung zu beobachten waren, wurden sowohl bei dem Versuch mit dem Radiumpräparat als auch beim Blindversuche das spezifische Gewicht, das Drehungsvermögen und die etwa vorhandene Säuremenge bestimmt.

Die Dichte $d\frac{25°}{4°}$ ergab sich für den Blindversuch zu 1·0665, für den Radiumversuch zu 1·0669, es war also jedenfalls beim Einfüllen der kochenden Lösungen und nachherigem Verschließen der Versuchskolben in beiden Fällen angenähert die gleiche Wasserdampfkondensation eingetreten, so daß daraus ein merklicher Unterschied in der Konzentration und demnach im Drehungsvermögen sich nicht ergeben konnte.

Für je 48 cm^3 Lösung wurden mit Phenolphthalein als Indikator beim Blindversuche 0·20 cm^3 0·0754normaler Barytlauge verbraucht, beim Radiumversuche dagegen 1·60 cm^3. Es

war somit ebenso wie bei den Versuchen mit Rohrzuckerlösungen unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung Säurebildung eingetreten. Der obige Mehrverbrauch beim Radiumversuche entspricht der Bildung von 2·2 Milligrammäquivalenten Säure in den titrierten 48 cm^3 oder von rund 9 Milligrammäquivalenten in den insgesamt bestrahlten 200 cm^3. Zum Vergleiche mit der analogen Reaktion bei den sterilisierten Rohrzuckerlösungen wäre hervorzuheben, daß dort nach 2830 Stunden mit dem Präparat »Kopf« in 80 cm^3, beziehungsweise mit einem 77 mg Radiummetall enthaltenden Präparat in 160 cm^3 Lösung so viel Säure entstanden war, daß für je 50 cm^3 Lösung 0·57 cm^3, beziehungsweise 0·42 cm^3 0·0859normaler Barytlauge mehr als bei dem betreffenden Blindversuche (0·03 cm^3) verbraucht wurden. Für 48 cm^3 und 0·0754normale Barytlauge würde dies also einem Mehrverbrauche von 0·62 cm^3, beziehungsweise 0·46 cm^3 entsprechen gegenüber 1·40 bei der Traubenzuckerlösung, obgleich von letzterer eine im Vergleiche zu dem einen der beiden obigen Versuche wesentlich größere Menge — wie oben bemerkt, 200 cm^3 — dem Einflusse des Radiumpräparates ausgesetzt war. Es war daher die Säurebildung bei der verwendeten sterilisierten Traubenzuckerlösung entschieden größer als bei der Rohrzuckerlösung, was bei dem Umstande, daß Säurebildung beim Traubenzucker zweifellos leichter erfolgen dürfte als beim Rohrzucker, da ja ersterer eine freie Aldehydgruppe hat, letzterer dagegen nicht, auch leicht begreiflich ist. Unter der Voraussetzung, daß ein Mol Wasserstoffsuperoxyd zur Bildung eines Mols einer einbasischen Säure aus Traubenzucker erforderlich ist, ließe sich weniger als die Hälfte der gemessenen Säurebildung auf die Wirkung des in der Radiumstrahlung entstandenen Wasserstoffsuperoxyds zurückführen. Man wird also wohl auch direkte Säurebildung an der Aldehydgruppe annehmen müssen, ähnlich wie dies beim Orthonitrobenzaldehyd[1] beobachtet werden konnte.

[1] Wiener Berichte, Bd. CXXI, 1388 (1912). Der Mechanismus dieser letzteren Reaktion ist allerdings ein verschiedener, weil der zur Oxydation der Aldehydgruppe nötige Sauerstoff dem Molekül selbst entnommen wird, denn es dürfte in Analogie mit der Reaktion im ultravioletten Lichte nur die Nitrosonicht oder nur spurenweise die Nitrobenzoesäure entstehen.

Dort war mit 68 *mg* Radiummetall allerdings in nur 20 bis 60 cm^3 zehntelnormaler Lösung in absolutem Alkohol nach 719 Stunden bei 25° so viel Säure entstanden, daß der Verbrauch für 50 cm^3 und obige Barytlauge 1·2 cm^3 insgesamt und 0·4 cm^3 als Differenz gegen den entsprechenden Blindversuch betrug, während in Benzol nach 1224 Stunden die betreffenden Werte 1·1 cm^3 und 0·8 cm^3 waren. Die dort entstandenen Säuremengen sind also mit den bei den Zuckerlösungen gebildeten wohl vergleichbar.

Die Messungen des Drehungsvermögens gibt die nachstehende Tabelle wieder. Die darin angeführten Zahlen sind die Mittelwerte aus je 5 bis 10 Einzelablesungen. Alle Bestimmungen wurden bei zirka 18 bis 20° im Vierdezimeterrohre ausgeführt.

Tabelle I.

	Wasser	Differenz gegen Wasser	Mittel	$[\alpha]_D$
Blindversuch, vorher; 8·00 cm^3 Lösung auf 65·16 cm^3 verdünnt				
— 4° 42 ± 2'	— 9° 7 ± 2'	+ 4° 25 ± 4'	+ 4° 27'	50·2°
+175° 35 ± 2'	+170° 53 ± 2'	+ 4° 28 ± 4'		
Blindversuch, nachher; 8·02 cm^3 auf 65·16 cm^3 verdünnt				
— 4° 33 ± 1'	— 9° 12 ± 2'	+ 4° 39 ± 3'	+ 4° 41'	52·8°
+175° 26 ± 2'	+170° 43 ± 2'	+ 4° 43 ± 4'		
Radiumversuch; 8·04 cm^3 auf 65·16 cm^3 verdünnt				
— 4° 40 ± 2'		+ 4° 32 ± 4'	+ 4° 42'	52·9°
+175° 35 ± 2'		+ 4° 52 ± 4'		

	Wasser	Differenz gegen Wasser	Mittel	$[\alpha]_D$
Blindversuch, nachher; Lösung nicht verdünnt				
+ 29° 18 ± 2'	— 9° 12 ± 2'	+ 38° 30 ± 4'	+ 38° 27'	—
−150° 53 ± 2'	+170° 43 ± 2'	+ 38° 24 ± 4'		
Radiumversuch; Lösung nicht verdünnt				
+ 29° 13 ± 2'		+ 38° 29 ± 4'	+ 38° 34'	—
−150° 38 ± 1'		+ 38° 39 ± 3'		

Es war demnach tatsächlich beim Traubenzucker zum Unterschiede vom Rohrzucker das Drehungsvermögen innerhalb der Versuchsfehler unverändert geblieben.

II. Die Einwirkung auf absoluten Äthylalkohol.

Es wurden 100 cm^3 über Kalk und nachher über Calcium getrockneter aldehydfreier Äthylalkohol, der die Dichte $d\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78512$ zeigte, demnach wasserfrei[1] war, in einem gedämpften, zirka 200 cm^3 fassenden Erlenmeyerkolben aus

[1] Vgl. Ber. d. Deutschen chem. Ges., XXXXIV, 2881 (1911). Bei der Bestimmung der Dichte wurde der Alkohol nach dem Einfüllen ins Pyknometer stets durch einige Minuten unter Vorschaltung einer mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Druckflasche ausgepumpt, um zu verhindern, daß bei nachträglichem Erwärmen im Thermostaten auf 25° sich Luftblasen bildeten. Vollkommen luftfrei war der Alkohol allerdings nicht, wie man an der Bläschenbildung beim Vermischen mit Wasser, der von Mendelejeff angegebenen Probe auf Luftgehalt des Alkohols, erkennen konnte. Darauf und nicht auf einen etwaigen Wassergehalt dürfte vielleicht der Unterschied gegenüber dem von Osborne und Mac Kelvy für die Dichte des absoluten Alkohols $d\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78506$ gefundenen Werte zurückzuführen sein. Jedenfalls mußten meine Versuche auf den in gleicher Weise gefundenen Wert des Blindversuches, beziehungsweise den an der erwähnten Stelle mitgeteilten Wert $d\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78513$ bezogen werden, welch letzterer überdies durch Messung der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure unter dem Einflusse von alkoholischer Salzsäure kontrolliert worden war.

Jenenser Glas, beschickt mit dem Präparat Nr. 20, mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch 2304 Stunden in der Radiumkammer des Institutskellers vor Licht geschützt, bei 7 bis 10° aufbewahrt.

Nach Ablauf der erwähnten Zeit wurde die Dichte des in gleicher Weise verschlossen als Blindversuch zurückbehaltenen Restes vom obigen Alkohol zu $d\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78511$ bestimmt, war also unverändert geblieben, während der Alkohol vom Radiumversuch $d\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78572$ zeigte; die Dichte hatte also um 0·0006 zugenommen; 5 cm^3 des dem Einfluß der Radiumstrahlen ausgesetzten Alkohols verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator bis zur schwachen Rötung 0·06 cm^3 0·086 normaler Barytlauge, was, auf Essigsäure umgerechnet, einem Gehalte an letzterer von etwa 0·06 g im Liter oder 0·0075% entspricht, während der Alkohol vom Blindversuch neutral war. Der bestrahlte Alkohol reduzierte ammoniakalische Silberlösung,[1] und zwar wurden von 5 cm^3 Alkohol etwa 3 mg Silber ausgeschieden, was einem Gehalte von etwa 0·12 g Acetaldehyd im Liter oder 0·015% entsprechen würde.

Nun erhöht nach Osborne und Mac Kelvy[2] ein Gehalt von 0·01% Acetaldehyd die Dichte des Alkohols um 0·00002, dem obigen Gehalte würde also eine Erhöhung von 0·00003 entsprechen. Die Dichte der Essigsäure wurde von Young[3] bei 20° zu 1·0491, bei 30° zu 1·0392 gefunden, beträgt also bei 25° etwa 1·044, demnach um 0·259 mehr als die des absoluten Äthylalkohols. In erster Annäherung nach der Mischungsregel berechnet, würde also ein Gehalt von 0·0075% Essigsäure im Alkohol dessen Dichte um 0·00002 erhöhen. Es bleiben also von der oben beobachteten Erhöhung noch etwa 0·00055 durch den Einfluß des bei der Reaktion entstandenen Wassers oder anderer Reaktionsprodukte zu erklären. Bildung von 0·18 Gewichtsprozenten Wasser, also von 0·078 Grammolekülen pro

[1] Der Alkohol des Blindversuches zeigt kein Reduktionsvermögen.

[2] Bull. Bur. Stand. Washington, 1911; zitiert nach Landolt's Tabellen, 4. Aufl., 301.

[3] Landolt, IV. Aufl., 154.

Liter bei 25°, würde eine solche Erhöhung der Dichte bedingen. Um nun zu sehen, ob es sich hier tatsächlich wenigstens zum größten Teile um Wasser handelte, wurde mit dem bestrahlten Alkohol als Lösungsmittel auch noch die Geschwindigkeit der durch alkoholische Salzsäure katalytisch beschleunigten Veresterung der Benzoesäure bestimmt. Denn bekanntlich ist die so gemessene Veresterungsgeschwindigkeit organischer Säuren in hohem Maße abhängig vom Wassergehalt des verwendeten Alkohols und dieser Wassergehalt läßt sich denn auch, wie H. Goldschmidt[1] gezeigt hat, aus der gefundenen Geschwindigkeitskonstante berechnen. Stimmte nun der so ermittelte Wassergehalt mit dem aus dem spezifischen Gewichte berechneten wenigstens angenähert überein, so war es fast bis zur Gewißheit bewiesen, daß die beobachtete Erhöhung des spezifischen Gewichtes beim bestrahlten Alkohol auf die Bildung von Wasser zurückzuführen war, letzteres somit unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen aus dem absoluten Alkohol unter den Versuchsbedingungen entstanden war, denn an ein Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft konnte nicht gedacht werden, da ja das spezifische Gewicht und somit der übrigens auch noch durch einen nachstehend angeführten Veresterungsversuch kontrollierte Wassergehalt bei dem in gleicher Weise aufbewahrten und verschlossenen Alkohol des Blindversuches unverändert geblieben war.

In den Tabellen II und III werden nun die mit dem bestrahlten und dem nicht bestrahlten Alkohol ausgeführten Veresterungsversuche wiedergegeben. Darin bedeuten A und C die ursprünglichen Konzentrationen der Benzoesäure und der Salzsäure in Molen pro Liter, a und c in Kubikzentimetern, die von einer 0·0860normalen Barytlauge für 4·968 cm^3 Mischung zur Zeit $t = 0$ verbraucht worden wären; $a-x$ ist der Verbrauch nach t Stunden für die in der obigen Mischungsmenge dann noch vorhandene Benzoesäure, wobei x die nach dieser Zeit gebildete Ester-, beziehungsweise Wassermenge in der äquivalenten Zahl von Kubikzentimetern obiger Barytlauge ausdrückt; k ist $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ die mit Brigg'schen Logarithmen

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie, *12*, 432 (1906).

berechnete monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Die Mittelwerte wurden unter Berücksichtigung des jeder Einzelmessung zukommenden Gewichtes [proportional $t^2(a-x)^2$] bestimmt; w_m bedeutet den mittleren Wassergehalt in Molen pro Liter, der auf gleiche Weise aus den jeweiligen Werten für $\frac{x}{2}$ der Einzelbestimmungen ermittelt wurde.

Bei beiden Versuchen wurde die gleiche alkoholische Salzsäure — erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in absoluten, nicht bestrahlten Alkohol — benutzt, so daß, da je 5 cm^3 davon in 40 cm^3 Gesamtvolumen enthalten waren, beim Radiumversuche nur sieben Achtel des verwendeten Alkohols bestrahlt worden waren. Demnach ist auch der später aus der Konstante berechnete Wassergehalt um ein Siebentel zu vergrößern.

Die Benzoesäure wurde durchwegs in die Versuchskölbchen eingewogen und aus ihrem Gewichte der Barytverbrauch (a) berechnet.

Tabelle II.

Alkohol des Blindversuches, $d\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78511$.

$A = 0{\cdot}1010$; $C = 0{\cdot}1647$; $a = 5{\cdot}83$; $c = 9{\cdot}51$.

t	$a-x$	k	$\frac{k}{C}$
0·15	5·85	—	—
4·00	5·30	0·0104	0·0634
22·0	3·47	0·0103	0·0623
23·55	3·35	0·0102	0·0621
28·6	3·00	0·0101	0·0613
45·85	2·09	0·0099	0·0590
70·65	1·29	0·0094	0·0563
Mittelwerte..		0·00987	0·0599
$w_m =$	0·029		

Tabelle III.

Sieben Achtel des verwendeten Alkohols waren bestrahlt und zeigten die Dichte $d\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78572$.

$A = 0{\cdot}0990$; $C = 0{\cdot}1633$; $a = 5{\cdot}72$; $c = 9{\cdot}44$.

t	$a-x$	k	$\frac{k}{C}$
0·15	5·81 [1]	—	—
22·7	3·73	0·00819	0·0501
24·35	3·65	802	491
29·4	3·36	787	482
46·65	2·48	778	476
71·45	1·63	763	467
Mittelwerte..		0·00785	0·0480
$w_m =$	0·026		

Setzen wir $\frac{k}{C} = K$ und bezeichnen wir mit K_0 den Wert des auf den Wassergehalt $w = 0$ extrapolierten K, so ist nach einer von Goldschmidt gegebenen Formel $K = K_0 \frac{0{\cdot}15}{0{\cdot}15+w}$, wenn w den Wassergehalt in Molen pro Liter wiedergibt. Aus dem Wert von w_m im Blindversuche würde sich $K_0 = 0{\cdot}0715$ ergeben. Goldschmidt führt 0·07 an. Daraus würde sich für das $K = 0{\cdot}0480$, wie es im bestrahlten Alkohol gefunden wurde, $w_m = 0{\cdot}073$, beziehungsweise 0·069 berechnen und da $w_m = 0{\cdot}026$ gefunden wurde, so müßte der Anfangswassergehalt $w_0 = 0{\cdot}047$, beziehungsweise 0·043 betragen haben,

[1] Der Mehrverbrauch bei dieser ersten zur Kontrolle ausgeführten Bestimmung erklärt sich zum Teil daraus, daß der hier verwendete Alkohol, wie oben erwähnt, sauer reagierte; da es sich aber dabei um Essigsäure handeln dürfte, deren Veresterungsgeschwindigkeit unter den Versuchsbedingungen eine sehr große ist, kommt dieser Fehler bei den folgenden Bestimmungen nicht mehr in Betracht, da bis dahin die Essigsäure schon praktisch vollständig verestert sein mußte.

im bestrahlten Alkohol also um ein Siebentel mehr oder 0·054, beziehungsweise 0·049, während oben aus der Dichte 0·078 berechnet wurde. Es besteht also in der Tat eine, wenn auch nur angenäherte Übereinstimmung.

Da indessen der Alkohol nach der Bestrahlung gelbstichig war und beim Verdünnen mit Wasser Opaleszenz zeigte, so lag der Gedanke nahe, daß der Kautschukstopfen in der Radiumstrahlung — es kämen hier allerdings nach der Art der Versuchsanordnung fast ausschließlich nur mehr die γ-Strahlen in Betracht — angegriffen worden war.

Um diese Fehlerquelle auszuschließen, wurde mit dem gleichen Präparat Nr. 20 ein zweiter Versuch angestellt, bei dem ein mit eingeriebenem Glasstopfen versehener, gleichfalls etwa 200 cm^3 fassender gedämpfter Jenenser Erlenmeyerkolben mit 105 cm^3 Alkohol von der Dichte $d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78511$ gefüllt, vor Licht geschützt, in der Radiumkammer des Institutskellers bei 4 bis 7° durch 2132 Stunden stehen blieb. Nach Ablauf dieser Zeit war das spezifische Gewicht des Alkohols bei dem in gleicher Weise angestellten Blindversuche unverändert geblieben, während bei dem bestrahlten Alkohol $d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78523$ gefunden wurde; 20 cm^3 dieses letzteren Alkohols mit 10 cm^3 neutralem Wasser verdünnt, verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator bis zur schwachen Rötung 0·15 cm^3 einer 0·07538-normalen Barytlauge, entsprechend einem Gehalte von 0·034 g Essigsäure im Liter oder 0·004%. Auch zeigte der bestrahlte Alkohol wieder Reduktionsvermögen, wenn auch schwächer als der des früheren Versuches. Die obige Essigsäuremenge würde eine Erhöhung der Dichte um 0·00001 bewirken und etwa ebensoviel kann man für den entstandenen Acetaldehyd annehmen, es bleibt somit gegenüber dem Blindversuche eine Zunahme der Dichte um 0·00010 gegenüber dem früher[1] angeführten Werte von $d\,\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78513$ eine solche von 0·00008 noch übrig. Dies würde einem Wassergehalte von etwa 0·03,

[1] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft XXXXIV, 2881, 1911.

beziehungsweise 0·025 Gewichtsprozenten, also von 0·013, beziehungsweise 0·011 Molen im Liter bei 25° entsprechen.

Der zur Kontrolle dieses Wassergehaltes mit einer zu sieben Achtel aus dem bestrahlten Alkohol bereiteten Mischung angestellte Veresterungsversuch mit Benzoesäure ist in der nachstehenden Tabelle IV wiedergegeben; die a, c und x beziehen sich auf Kubikzentimeter 0·07538normaler Barytlauge.

Der bestrahlte Alkohol war im Gegensatze zu dem früher erhaltenen nicht gelbstichig und zeigte keine Opaleszenz beim Verdünnen mit Wasser, so daß in der Tat bei dem früheren Versuche die diesbezüglichen Erscheinungen durch Einwirkung auf den Kautschukstopfen hervorgerufen sein mußten, wodurch das dort erhaltene Resultat etwas entstellt wurde.

Tabelle IV.

Sieben Achtel des verwendeten Alkohols waren bestrahlt und zeigten die Dichte $d\frac{25°}{4°} = 0·78523$.

$A = 0·0998$; $C = 0·1659$; $a = 6·58$, $c = 10·93$.

t	$a-x$	k	$\frac{k}{C}$
0·23	6·65	—	—
6·63	5·64	0·0100	0·0606
22·90	3·90	0·0099	0·0597
45·43	2·48	0·0093	0·0562
48·15	2·33	0·0094	0·0564
70·23	1·52	0·0091	0·0546
75·48	1·37	0·0090	0·0544
Mittelwerte..		0·00932	0·0562
$w_m =$	0·032		

Nach der früher erwähnten Formel würde sich aus obigem Werte für $\frac{k}{C}\ w_m = 0·041$, beziehungsweise 0·037 berechnen; es hätte somit der Anfangswassergehalt 0·009, beziehungsweise 0·005 betragen müssen und im bestrahlten Alkohol um

ein Siebentel mehr, also etwa 10, beziehungsweise 6 Millimole, während sich aus dem spezifischen Gewichte, wie erwähnt, 11 bis 13 Millimole berechneten. Die Übereinstimmung ist mit Rücksicht auf die möglichen Versuchsfehler, die Ungenauigkeit der Formel und des, wie oben angegeben, berechneten mittleren Wassergehaltes eine befriedigende. Es kann somit als bewiesen gelten, daß tatsächlich unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen aus absolutem Alkohol Wasser gebildet wird.

Wollte man annehmen, dieses Wasser sei entstanden durch Verbrennen von Alkohol zu Kohlendioxyd und Wasser, so wären für jedes Mol (46 *g*) Alkohol 3 Mole (96 *g*) Sauerstoff erforderlich und man bekäme daraus 3 Mole (54 *g*) Wasser. In den 105 cm^3 Alkohol des zweiten Radiumversuches war nun im Mittel nach der reaktionskinetischen und der Bestimmung aus dem spezifischen Gewichte rund ein Millimol (18 *mg*) Wasser entstanden; dazu wären nach obiger Annahme 30 *mg* Sauerstoff nötig, außerdem wurden für die entstandene Essigsäure und den gebildeten Acetaldehyd noch etwa 4 *mg* Sauerstoff verbraucht. Das Luftvolumen im Kolben betrug etwa 100 cm^3, worin also zirka 28 *mg* Sauerstoff enthalten waren, die Löslichkeit von Luft in 1 cm^3 Alkohol beträgt nach Osborne bei 25° etwa 0·22 cm^3; es konnten demnach in den 105 cm^3 Alkohol noch weitere 6 *mg* Sauerstoff enthalten sein unter der Voraussetzung, daß der Alkohol bei 25° mit Luft gesättigt war.

Wie man sieht, würde der überhaupt zur Verfügung stehende Sauerstoff knapp ausreichen, um die Entstehung der beim zweiten Versuche gebildeten Wassermenge nach obiger Annahme zu ermöglichen, dagegen keineswegs mehr für die bei dem ersten Radiumversuche beobachtete Menge.

Davon aber, daß bei dem zweiten Radiumversuche aller Sauerstoff des Luftvolumens oder auch nur ein erheblicher Teil verbraucht wurde, kann jedoch gar keine Rede sein, sonst hätte sich beim Öffnen der Kolben ein Unterdruck bemerkbar machen müssen,[1] was aber bei keinem der beiden Versuche der Fall war.

[1] Nach obiger Annahme wären für 3 Moleküle verbrauchten Sauerstoffes nur 2 Moleküle Kohlendioxyd entstanden, wovon überdies noch ein Teil im Alkohol gelöst geblieben wäre.

Man wird also die ja im voraus nicht gerade wahrscheinliche Annahme, die beobachtete Wassermenge sei hauptsächlich durch in der Radiumstrahlung erfolgte Oxydation des Alkohols durch den Luftsauerstoff zustande gekommen, verwerfen müssen.

Vielmehr dürfte die schließlich vorhandene Wassermenge zum größten Teile durch von der Radiumstrahlung bewirkte Wasserabspaltung entstanden sein. Ob diese Wasserabspaltung aus zwei Molekülen unter Ätherbildung oder aus einem Molekül Alkohol unter Äthylenbildung erfolgt, läßt sich bei den minimalen Mengen, um die es sich hier handelt, allerdings nicht entscheiden. Doch dürfte die zweite Reaktion die wahrscheinlichere sein, wie denn auch Daniel Berthelot und Henry Gandechon[1] bei der Einwirkung von ultraviolettem Lichte auf Äthylalkohol die Bildung von Äthan konstatiert haben. Letzteres aber könnte aus primär entstandenem Äthylen durch Reduktion durch den in großen Mengen bei der Einwirkung von ultraviolettem Lichte auf Alkohol — gemäß den Angaben der gleichen Autoren — gebildeten Wasserstoff entstanden sein.

Einen merklichen Einfluß auf das gefundene spezifische Gewicht konnte die Bildung von Spuren von solchen gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die im Alkohol gelöst blieben, wohl nicht haben, zumal bei der Dichtebestimmung der Alkohol, wie früher ausgeführt, kurze Zeit ausgepumpt wurde, so daß eventuell der größte Teil auch dieser Gase entfernt wurde.

Zur Erklärung der beim ersten Radiumversuche nach dem Verdünnen mit Wasser auftretenden Opaleszenz mochte man zunächst an eine weitgehende Polymerisation solcher primär entstandener ungesättigter Kohlenwasserstoffe in der durchdringenden Radiumstrahlung denken. Da indessen diese Erscheinung beim zweiten Radiumversuche nicht mehr beobachtet werden konnte, so dürfte sie wohl nur, wie schon oben bemerkt, darauf zurückzuführen sein, daß der Kautschukstopfen angegriffen wurde. Mit Rücksicht auf diesen Umstand ist auch auf den abweichenden Befund in bezug auf die beim ersten Versuche entstandene Wassermenge kein allzu großes Gewicht zu legen.

[1] Comptes rendus, *151*, 478, 1349.

Es wird somit in der durchdringenden Radiumstrahlung einerseits Wasser aus absolutem Alkohol abgespalten, andrerseits aber letzterer, wohl unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes, zu Aldehyd und Säure oxydiert.

III. Die Einwirkung auf Malonsäure und Bernsteinsäure.

Bei der Untersuchung der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf ungefähr normale, wässerige Oxalsäurelösungen[1] konnte mit einem etwa 57 *mg* Radiummetall enthaltenden Präparat nach 214 Stunden bei 25° wohl eine kleine Abnahme des acidimetrisch bestimmten Titers um etwa 0·2% — 0·1 cm^3 Barytlauge bei 44 cm^3 Gesamtverbrauch — beobachtet werden, da aber bei weiterer Einwirkung auch von stärkeren Präparaten keine weitere Abnahme konstatiert werden konnte und der oxydimetrisch bestimmte Titer überhaupt unverändert blieb, so konnte eine Einwirkung jedenfalls noch nicht mit Sicherheit beobachtet werden.

Nun war festgestellt worden,[2] daß im ultravioletten Lichte die Zersetzungsgeschwindigkeit der Malonsäure und Bernsteinsäure nur wenig größer als die der Oxalsäure ist. Bei der großen Analogie zwischen den Wirkungen, welche ultraviolettes Licht einerseits und die durchdringende Radiumstrahlung andrerseits hervorbringen, war demnach auch nicht anzunehmen, daß mit letzterer bei der Malonsäure und der Bernsteinsäure sich ein wesentlich anderes Resultat als bei der Oxalsäure ergeben würde.

Immerhin erschien es von einigem Interesse, zu untersuchen, ob hier nicht vielleicht doch eine Abweichung von der Analogie vorlag oder ob tatsächlich ebenso wie bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte die Malonsäure auch hier keine größere Zersetzlichkeit zeigte, trotzdem sie ja zwei Carboxylgruppen am gleichen Kohlenstoffatom enthält, wodurch bekanntlich beim Erhitzen ein leichtes Abspalten von Kohlendioxyd bedingt wird.

---

[1] Wiener Berichte, Bd. CXXI, 1393 (1912).

[2] Wiener Berichte, Bd. CXXII, 1913 (im Drucke).

Es wurden nun 150 *g* einer wässerigen Lösung von Malonsäure, von der je 4·971 cm^3 bei 25° mit Phenolphthalein als Indikator 57·76 und 57·78, im Mittel also 57·77 cm^3 einer 0·0860normalen Barytlauge verbrauchten, entsprechend einem Gehalte von 0·999 Grammäquivalenten im Liter, in ein mit dem Präparat Nr. 37 beschicktes, zirka 180 cm^3 fassendes Pulverglas gebracht und durch 263 Stunden bei 5 bis 6°, vor Licht geschützt, in der Radiumkammer des Institutskellers aufbewahrt. Die Lösung für den Blindversuch blieb gleichfalls vor Licht geschützt, aber bei Zimmertemperatur in einem ähnlichen Pulverglase stehen. Nach Ablauf der oben erwähnten Zeit wurden beide Lösungen im Thermostaten auf 25° erwärmt und je 4·971 cm^3 zur Titration mit obiger Barytlauge entnommen. Der Verbrauch betrug beim Blindversuche 57·80, beim Radiumversuche 57·75 und 57·65, im Mittel also 57·70 cm^3. Es wurde demnach zwar eine kleine Abnahme beobachtet, sie übersteigt indessen keineswegs die möglichen Versuchsfehler, da sie gegenüber dem ursprünglichen Verbrauche nur 0·07, gegenüber dem beim Blindversuche nur 0·10 cm^3, im Mittel also nur etwa 0·15% betrug. Es liegen also hier die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei der Oxalsäure. Falls überhaupt Einwirkungen stattfinden, sind sie jedenfalls äußerst gering und in beiden Fällen von der gleichen Größenordnung und es findet, wie bei Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte, sicher keine wesentlich raschere Zersetzung der Malonsäure statt, wie man dies entsprechend obigen Ausführungen etwa hätte erwarten können.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit einer ungefähr halbnormalen wässerigen Bernsteinsäurelösung mit Benutzung des Präparates Nr. 36 angestellt. Vor Beginn des Versuches wurden für je 4·971 cm^3 der auf 25° erwärmten Lösung 30·14, beziehungsweise 30·18, im Mittel also 30·16 cm^3 obiger Barytlauge verbraucht, entsprechend einem Gehalte von 0·5216 Grammäquivalenten im Liter bei 25°. Nachdem die Lösung durch 238 Stunden, genau wie oben angegeben, aufbewahrt worden war, verbrauchten je 4·971 cm^3 der wieder auf 25° erwärmten Lösungen beim Blindversuche 30·25 cm^3, beim Radiumversuche dagegen 30·07 und 30·09, im Mittel also 30·08 cm^3.

Also auch hier ergab sich eine allerdings ganz geringfügige, die Versuchsfehler nicht übersteigende Abnahme, und zwar gegenüber dem Blindversuche um 0·17, gegenüber dem ursprünglichen Verbrauche um 0·08 cm^3 oder im Mittel von 0·4%. Jedenfalls ist die Abnahme von der gleichen Größenordnung wie bei der Malonsäure. Darauf, daß die prozentische Abnahme hier sogar größer als dort erscheint im Gegensatze zu den Beobachtungen bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte, ist dagegen mit Rücksicht auf die außerordentlich große Unsicherheit der hier beobachteten Differenzen kein Gewicht zu legen.[1]

Zum Vergleiche führe ich an, daß bei Bestrahlung von je 5 cm^3 Lösung in 8 cm Abstand von einer Quarzquecksilberlampe bei zirka normaler Malonsäure in etwa 90mal kürzerer Zeit eine ungefähr zehnmal größere Abnahme des Titers beobachtet wurde als hier, während die Wirkung bei zirka halbnormaler Bernsteinsäurelösung in 80mal kürzerer Zeit etwa viermal größer gefunden wurde als hier.[2] Demnach wäre das Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeiten bei den zweibasischen Säuren von der gleichen Größenordnung wie bei den Jodiden.

Es wurden auch die Leitfähigkeiten der Lösungen der Blind- und der Radiumversuche bei der ursprünglichen und bei einigen geringeren Konzentrationen bei 25° gemessen und daraus die Dissoziationskonstante k berechnet mit Benutzung der Werte $\mu_\infty = 377$ für die Malonsäure und $\mu_\infty = 374$ für die Bernsteinsäure.[3] Das Resultat ist in den nachstehenden Tabellen wiedergegeben. Darin bedeutet, wie üblich, v die Anzahl Liter, in welchen ein Grammolekül gelöst, $\varkappa$ die spezifische, μ die molekulare Leitfähigkeit in reziproken Ohm. Die Werte für die jeweiligen ersten μ und v sind auf Grund der oben angegebenen Titrationen berechnet.

[1] Auch war die Lösung der Bernsteinsäure nur halb so konzentriert wie die der Malonsäure und das Präparat war stärker.

[2] Vgl. Wiener Berichte, Bd. CXXII, 1913 (im Drucke).

[3] Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 482 (3. Auflage).

Tabelle V.

Malonsäure, nicht bestrahlt; 4·971 cm^3 verbrauchen 28·90 cm^3 0·0860normale Barytlauge.

v	$\varkappa . 10^6$	μ	$\varkappa . 10^5$
4	7358 ± 2	28·44 ± 0·008	165
8	5186 ± 1	41·48 ± 0·01	170
16	3581 ± 1	57·30 ± 0·016	170
32	2439 ± 1	78·04 ± 0·02	168
Mittel..			168

Tabelle VI.

Malonsäure, bestrahlt; 4·971 cm^3 verbrauchen 57·70 cm^3 $Ba(OH)_2$.

v	$\varkappa . 10^6$		μ		$k . 10^5$	
	I	II	I	II	I	II
2·004	10120 ± 4	—	20·28 ± 0·01	—	156	—
4·008	7287 ± 5	7400 ± 4	29·20 ± 0·02	29·64 ± 0·01	162	168
8·016	5050 ± 1	5180 ± 3	40·48 ± 0·01	41·52 ± 0·02	161	170
16·03	3508 ± 1	3570 ± 1	56·24 ± 0·02	57·22 ± 0·02	163	169
32·06	—	2432 ± 4	—	79·96 ± 0·12	—	163
64·12	—	1616 ± 2	—	103·6 ± 0·12	—	162
Mittelwerte..					161	166

Tabelle VII.

Bernsteinsäure, nicht bestrahlt; 4·971 cm^3 verbrauchen 30·16 cm^3 $Ba(OH)_2$.

v	$\varkappa . 10^6$	$\mu . 10^2$	$k . 10^7$
3·834	1492 ± 2	572·0 ± 0·8	620
7·668	1072 ± 1	821·8 ± 0·6	642
15·34	766·5 ± 0·5	1175 ± 1	665
30·68	539·2 ± 0·1	1653 ± 0·4	667
61·36	376·3 ± 1·2	2307 ± 1	661
122·7	260·4 ± 0·3	3193 ± 0·4	650
Mittel..			651

Tabelle VIII.

Bernsteinsäure, nicht bestrahlt; Blindversuch am Ende der Versuchsdauer. 4·971 cm^3 verbrauchen 30·25 cm^3 $Ba(OH)_2$.

v	$\varkappa . 10^6$	$\mu . 10^2$	$k . 10^7$
3·822	1502 ± 0·7	574·2 ± 3·0	622
7·644	1089 ± 0·5	832·4 ± 0·4	663
15·29	771·2 ± 0·2	1179 ± 0·4	671
30·58	542·5 ± 0·2	1658 ± 0·6	673
61·16	378·1 ± 0·7	2312 ± 4	666
Mittel..			659

Tabelle IX.

Bernsteinsäure, bestrahlt; 4·971 cm^3 verbrauchen im Mittel 30·08 cm^3 $Ba(OH)_2$.

v	$\varkappa . 10^6$		$\mu . 10^2$		$k . 10^7$	
	I	II	I	II	I	II
3·844	1499 ± 0·7	1484 ± 0·7	576·2 ± 0·2	570·2 ± 0·3	626	613
7·688	1088 ± 0·9	1086 ± 0·2	836·2 ± 0·6	835·0 ± 0·2	665	663
15·38	772·0 ± 0·2	771·6 ± 0·1	1187 ± 0·4	1186 ± 0·3	677	676
30·76	545·7 ± 0·1	—	1683 ± 0·3	—	689	
61·52	381·3 ± 1·0	—	2344 ± 6	—	682	
Mittelwerte..					668	651

Es ließ sich demnach kein die Versuchsfehler übersteigender Unterschied im spezifischen Leitvermögen zwischen den bestrahlten und den nicht bestrahlten unverdünnten Lösungen erkennen. Auch die aus den Messungen bei weiterer Verdünnung abgeleiteten Dissoziationskonstanten zeigen keinen wesentlichen Unterschied; allerdings ist bei der Berechnung der letzteren die Änderung des Titers bereits berücksichtigt.

Für die nicht bestrahlte Malonsäure erhält man im Mittel $k . 10^5 = 168$, für die bestrahlte 164; für die nicht bestrahlte Bernsteinsäure wird im Mittel $k . 10^7 = 655$, für die bestrahlte 661 gefunden.

Diese Zahlen stimmen angenähert innerhalb der Versuchsfehler untereinander sowie mit den in der Literatur angegebenen

Werten überein. Denn für die Malonsäure findet Ostwald[1] $k.10^5 = 158$, Walden[2] sowie White und Jones[3] 163, Roth, Störmer und Wallasch[4] 160, Bethmann[5] 171; für die Bernsteinsäure finden White und Jones[3] $k.10^7 = 655$.

IV. Einwirkung auf wässerige Silbernitratlösung.

120 *g* einer 0·250normalen Silbernitratlösung, die das spezifische Gewicht $d\frac{25°}{4°} = 1{\cdot}03216$ zeigte (nach kurzem Auspumpen der Luft) und von der 10·04 cm^3 (bei 25°) im Mittel 30·72 cm^3 einer 0·0817normalen Rhodankaliumlösung verbrauchten, wurden in einem gedämpften, zirka 200 cm^3 fassenden Jenenser Erlenmeyerkolben, der mit eingeriebenem Glasstopfen versehen und mit dem Präparat Nr. 39 beschickt war, vor Licht geschützt, in der Radiumkammer des Institutskellers bei 3 bis 8° aufbewahrt. Nach 366 Stunden verbrauchten 10·04 cm^3 der Versuchslösung 30·71 cm^3 obiger Rhodanlösung; nach 3936 Stunden wurden für je 10·04 cm^3 bei 25°, umgerechnet für eine Rhodanlösung vom oben angegebenen Gehalte, verbraucht: Beim Versuche mit dem Radiumpräparat 30·75 cm^3, bei der in gleicher Weise, ebenfalls vor Licht geschützt, aber bei Zimmertemperatur aufbewahrten Lösung des Blindversuches, 30·70 und 30·75 cm^3. Eine titrimetrisch wahrnehmbare Abnahme des Silbergehaltes der bestrahlten Versuchslösung war also nicht eingetreten. Trotzdem hatte Reduktion der Silbernitratlösung stattgefunden. Denn nach der oben angegebenen Zeit waren sowohl die Wände des Versuchskolbens als auch die Wände der mit dem Radiumfläschchen beschickten Eprouvette, soweit letztere in die Lösung tauchte, mit einer feinen, fest haftenden grauen Schicht bedeckt[6] und

---

[1] Z. Phys. Chem., *3*, 241 (1889).

[2] Ebenda, *8*, 433 (1891).

[3] Am. Chem. Journ., *44*, 159.

[4] Vgl. Landolt, Tab. 4. Aufl., 1144.

[5] Z. Phys. Chem., *5*, 385.

[6] Die Wände des Kolbens des Blindversuches zeigten nur eine ganz geringfügige Dunkelfärbung.

nach dem Filtrieren der Lösung zeigten sich auf dem Filter metallisch glänzende Silberflitterchen, deren Gewicht zu 0·0018 *g* ermittelt wurde. Nach dem gründlichen Abwaschen noch anhaftender Reste von Silbernitratlösung wurde die erwähnte Schicht von den Wänden des Kolbens und der Eprouvette in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit verdünnter Salzsäure als Chlorsilber gefällt. Dessen Gewicht wurde zu 0·0020 *g* bestimmt, entsprechend 0·0015 *g* Silber. Es waren somit insgesamt durch Reduktion etwa $3^1/_2$ *mg* Silber entstanden, demnach etwa 5 *mg* Silbernitrat zersetzt worden; das ist etwas mehr als ein Tausendstel der insgesamt vorhandenen zirka 4·5 *g* Silbernitrat, die in den nach Entnahme der ersten Probe verbliebenen 110 *g* Lösung enthalten waren. Eine die Versuchsfehler übersteigende Änderung der Leitfähigkeit der bestrahlten Lösung gegenüber der des Blindversuches fand nicht statt.

Die Dichtenbestimmungen ergaben:

	$d\,\frac{25°}{4°}$	
	Nicht ausgepumpt	Ausgepumpt
Blindversuch	1·03211	1·03221
Radiumversuch ...	1·03195	1·03211
Differenz.....	0·00016	0·00010

Entsprechend der beobachteten Silbernitratzersetzung beim Radiumversuche wird also auch das spezifische Gewicht der Lösung etwas kleiner als beim Blindversuche und beim Versuchsbeginn gefunden. Bei den nicht ausgepumpten Lösungen ist die Differenz etwas größer, da die Lösung vom Radiumversuche bei niedrigerer Temperatur aufbewahrt wurde als die des Blindversuches, daher konnte sie mehr Luft lösen, außerdem mochte sie noch einen Teil der bei der Reduktion des Silbernitrats entwickelten Gase gelöst haben. Jedenfalls enthielt die Radiumlösung, wie die kräftigere Gasentwicklung beim Verbinden mit der Luftpumpe, sowie die stärkere Bläschenbildung beim Erwärmen im Thermostaten auf 25° zeigten, mehr Gas als die Lösung des Blindversuches.

Die bestrahlte Lösung reagierte neutral und zeigte kein Reduktionsvermögen gegenüber Kaliumpermanganat.

Zusammenfassung.

Das Drehungsvermögen von etwa 200 cm^3 einer normalen wässerigen Traubenzuckerlösung erfährt unter dem Einflusse der durchdringenden Strahlung von etwa 106 *mg* $RaCl_2$ im Verlaufe von 2850 Stunden bei 5 bis 10° keine die Versuchsfehler übersteigende Änderung, was beweist, daß die diesbezüglich bei Rohrzuckerlösungen beobachteten Abnahmen auf Inversion durch die Wasserstoffionen der dort in der Radiumstrahlung gebildeten Säure zurückzuführen sind. Säurebildung tritt auch beim Traubenzucker ein, und zwar in stärkerem Maße als beim Rohrzucker und in größerer Menge, als sich durch die Wirkung des in der Strahlung entstandenen H_2O_2 erklären ließe. Absoluter Äthylalkohol wird unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung zu Aldehyd und Säure oxydiert, außerdem entsteht — und zwar zum größten Teile nicht durch Oxydation, sondern durch Abspaltung aus dem Alkohol — Wasser, dessen Bildung durch die angenäherte Übereinstimmung des Wassergehaltes im bestrahlten Alkohol nachgewiesen wird, wie er sich einerseits aus der Dichte, andrerseits reaktionskinetisch auf Grund der Messung der Geschwindigkeit der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Benzoesäure berechnen läßt.

Unter dem Einflusse der durchdringenden Strahlung von 245 *mg* $RaCl_2$, beziehungsweise 187 *mg* $RaCO_3$ durch 10 bis 11 Tage bei 5 bis 6° ergibt sich eine ganz geringfügige, die Versuchsfehler noch nicht übersteigende Abnahme des Titers von Bernsteinsäure- und Malonsäurelösungen. Verglichen mit den diesbezüglichen Erscheinungen im ultravioletten Lichte wäre das Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeiten von gleicher Größenordnung wie bei der Jodidzersetzung. Die Versuchsfehler überschreitende Änderungen der Leitfähigkeit und der Dissoziationskonstanten der Bernstein- und Malonsäurelösungen treten durch obige Bestrahlung nicht ein.

Unter dem Einfluß der durchdringenden Strahlung von 42 *mg* $RaCl_2$ wird von zirka 5 *g* $AgNO_3$, die in viertelnormaler Lösung enthalten sind, in rund 4000 Stunden bei 3 bis 8° im Dunkeln etwa ein Tausendstel zu Silber reduziert.

Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkt der Phasenlehre.

(II. Mitteilung.)

Das ternäre System Tripalmitin—Stearinsäure—Palmitinsäure

von

R. Kremann und **H. Klein.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 14 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1913.)

In der ersten Mitteilung hat der eine von uns gemeinsam mit R. Schoulz[1] über das ternäre System Tristearin—Tripalmitin—Trioleïn berichtet. Es war schon damals darauf hingewiesen worden, daß die dem genannten System entsprechenden künstlichen Fette die theoretische Grundlage abgeben können für natürliche Fette, deren Säurezahl Null ist, d. h. die keine freien Fettsäuren enthalten. Vorliegende Mitteilung ist die erste in der Serie derjenigen Untersuchungen, in welcher der Einfluß der Fettsäuren studiert werden soll. Und zwar sollen zunächst solche Systeme in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden, die annähernd Fetten entsprechen, deren Jodzahl gleich Null ist, d. h. also solche, bei denen der Gehalt an Ölsäure und Triolein ein Minimum beträgt.

Es wird sich im weiteren also zunächst um den Aufbau des quaternären Systems: Tristearin—Tripalmitin—Palmitinsäure—Stearinsäure handeln, deren ein ternäres Teilsystem

[1] Monatshefte für Chemie, *33*, 1063 (1912).

eben das in vorliegender Mitteilung untersuchte System: Tripalmitin—Stearinsäure—Palmitinsäure ist.

Experimenteller Teil.

I. Die binären Systeme: Tripalmitin—Palmitinsäure Tripalmitin-Stearinsäure.

Die Untersuchungsmethode war die gleiche, wie sie in der ersten Mitteilung ausführlich beschrieben wurde. Auch bei den genannten beiden binären Systemen hatten wir trotz Impfens mit erheblichen Unterkühlungserscheinungen zu tun. Vorweggenommen, zum Verständnis des Folgenden, sei das Resultat, daß in beiden Systemen nur einfache Eutektika vorliegen. Weniger neigen die freien Säuren zur Unterkühlung als das Tripalmitin. Es treten also Unterkühlungserscheinungen vornehmlich bei solchen Haltpunkten auf, wo Tripalmitin primär, und in noch stärkerem Maße, wenn es sekundär, als eutektischer Gefügebestandteil zur Abscheidung kommt. Wie in der ersten Mitteilung, haben wir auch hier die Maxima in den Zeitabkühlungskurven als Gleichgewichtstemperatur festflüssig anzusehen, mit dem gleichzeitigen Vorbehalt, daß die wahren Gleichgewichtspunkte der primären Krystallisation von Tripalmitin um 1 bis 2° höher liegen könnten. Bei der primären Krystallisation der Säuren konnte durch Impfen die Unterkühlung nahezu aufgehoben werden, so daß für diese Haltpunkte obiger Vorbehalt nicht zu machen ist. Bei der eutektischen Krystallisation ist dort, wo Tripalmitin sekundär krystallisiert, die Unterkühlung eine ganz enorme und nimmt mit sinkendem Gehalt an Tripalmitin noch bedeutend zu. Die wahre eutektische Temperatur läßt sich hier aber ganz gut ermitteln aus den Versuchen mit Schmelzen, deren Zusammensetzung in der Nähe des Eutektikums liegt, und aus solchen, bei denen nicht Tripalmitin, sondern eine Säure sekundär als eutektischer Gefügebestandteil krystallisiert. Bei diesen Mischungen erhält man eutektische Haltpunkte, die einerseits ziemlich genau einer eutektischen Horizontale folgen, andererseits mit dem Schnittpunkte der Schmelzlinien der beiden

Komponenten übereinstimmen. Wir lassen nun die diesbezüglichen Versuchsresultate tabellarisch folgen.

Tabelle I.

Binäres System: Tripalmitin—Stearinsäure.

Prozent Tripalmitin	Prozent Stearinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0	100	67·5	—
5	95	67·3	33·1
10	90	66·8	42·8
20	80	65·9	46·0
30	70	65·1	52·4
40	60	62·9	55·2
50	50	62·0	57·0
60	40	59·0	57·1
70	30	—	57·1
80	20	59·0	58·1
90	10	60·1	58·1
95	5	61·2	57·0
100	0	61·9	—

Tabelle II.

Binäres System: Tripalmitin—Palmitinsäure.

Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0	100	61·0	—
5	95	60·6	38·9
10	90	60·3	42·3
20	80	59·0	46·2
30	70	57·9	51·2
40	60	56·0	53·2
50	50	54·0	54
60	40	53·4	?
70	30	57·7	54
80	20	58·8	54
90	10	60·3	54
95	5	60·1	?
100	0	61·9	—

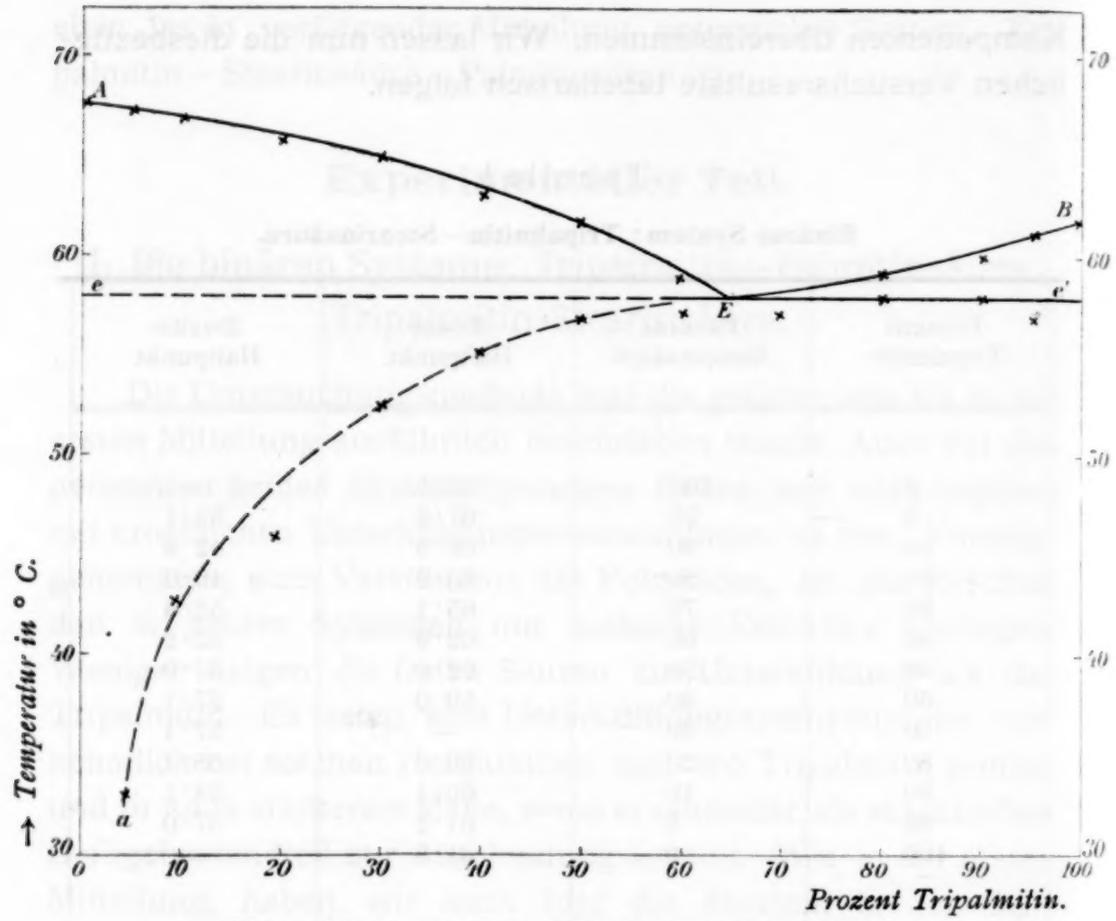


Fig. 1. Binäres System: Stearinsäure—Tripalmitin.

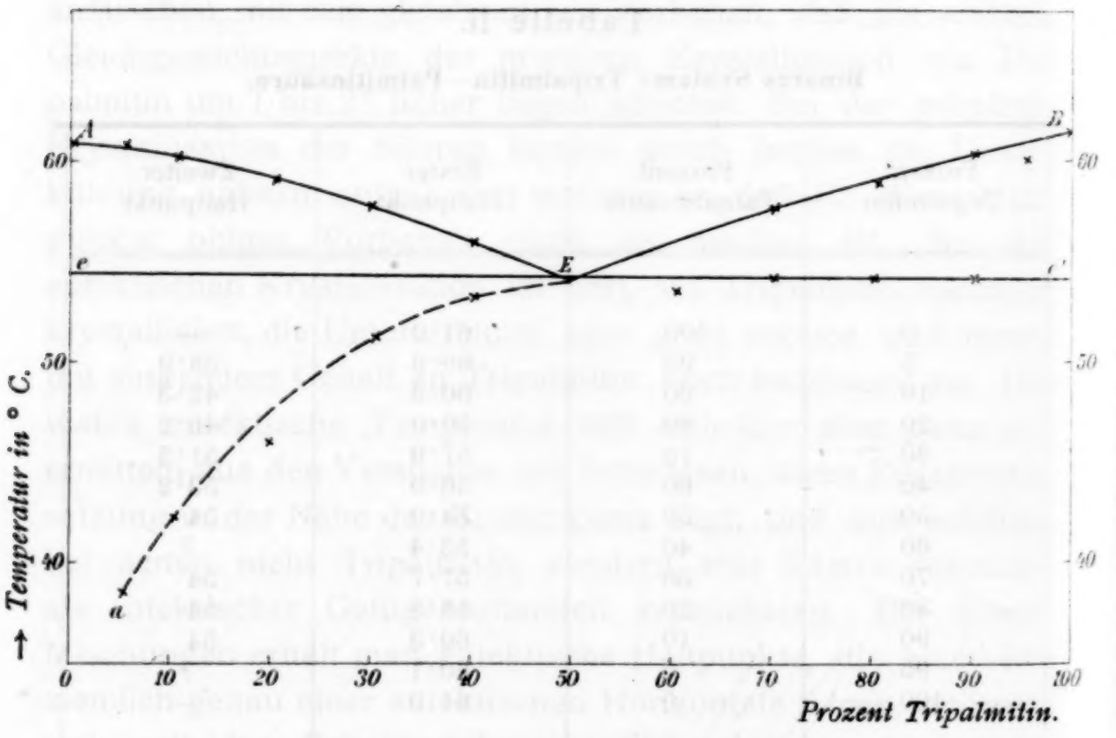


Fig. 2. Binäres System: Palmitinsäure—Tripalmitin.

Die Figuren 1 und 2 zeigen die graphische Darstellung der Versuchsresultate. Wie man sieht, liegen in den beiden Systemen weder Verbindungen noch isomorphe Mischkrystalle, sondern nur einfache Eutektika vor. Denn die eutektischen Haltpunkte reichen bis zu den reinen Komponenten. Es wäre höchstens Mischkrystallbildung innerhalb weniger (1 bis 3) Prozenten denkbar. Der Umstand, daß die eutektischen Haltpunkte im Konzentrationsgebiet, in welchem Tripalmitin, das besonders stark zur Unterkühlung neigt, sekundär als Gefügebestandteil des Eutektikums krystallisiert, tiefer liegen, als den eutektischen Horizontalen $e\,E\,e_1$ entspricht, ist lediglich auf Unterkühlungserscheinungen zurückzuführen. Denn die von vornherein auch mögliche Erklärung, daß in den Gebieten $A\,E\,a$ der Fig. 1 und 2 isomorphe Mischkrystalle vorliegen und die Kurven $a\,E$ die Bedeutung einer Umwandlungskurve in eine bei tiefer Temperatur stabile Mischkrystallart hätten, würde indizieren, daß Stearinsäure bei zirka 25°,[1] Palmitinsäure bei zirka 35°[1] einen Umwandlungspunkt aufweisen müßte. Nachdem eingehende thermische Versuche keinerlei Anzeichen für die Existenz solcher Umwandlungspunkte ergeben hatten, wurde zu der oben erwähnten, naheliegenden Erklärung gegriffen, daß die tiefere Lage der eutektischen Haltpunkte in genannten Konzentrationsgebieten auf selbst durch Impfen nicht zu behebende Unterkühlungserscheinungen des Tripalmitins zurückzuführen sind.

Das dritte binäre System, das zum Aufbau des zu untersuchenden ternären Systems nötig ist, das System Stearinsäure—Palmitinsäure, wurde bereits von de Visser[2] und genauer von Carlinfanti und Levi-Malvano[3] untersucht. Nach letztgenannten Autoren geben Stearin- und Palmitinsäure eine äquimolekulare Verbindung, die mit Stearinsäure eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen nach Typus I, mit Palmitinsäure eine solche nach Typus III von Roozeboom

[1] Diese Temperaturen wurden durch Verlängerung der Kurven $E\,a$ bis zum Schnittpunkte mit der den reinen Komponenten entsprechenden Ordinaten geschätzt.

[2] Rec. d. trav. chim. de Pays-Bas.

[3] Gazz. chim. ital., *39*, 313 (1909).

(Minimum bei 54·75° und 70% Palmitinsäure und 30% Stearinsäure) liefert. Zum Verständnis des Folgenden sei das Gleichgewichtsdiagramm in beistehender Fig. 3 graphisch dargestellt.

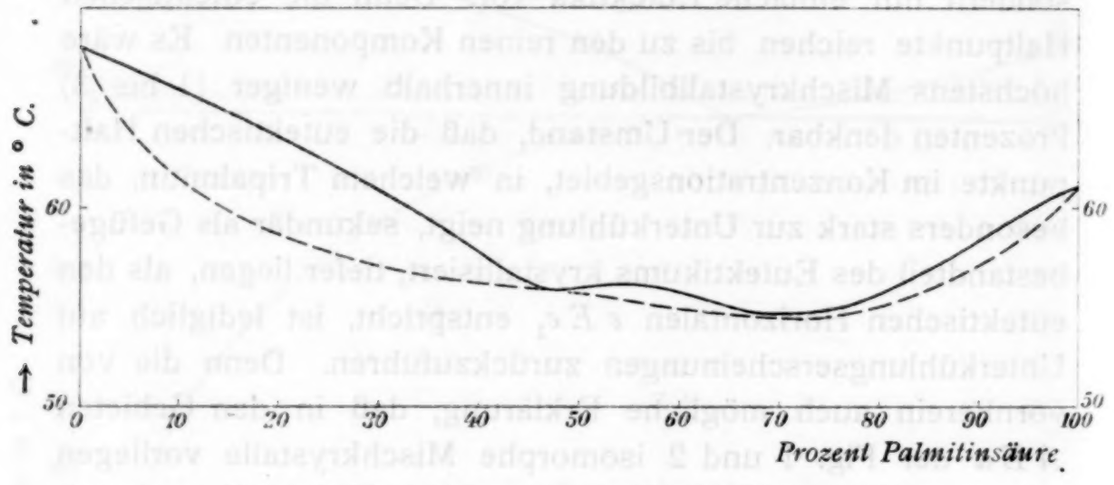


Fig. 3. Binäres System: Stearinsäre—Palmitinsäure.

II. Die Untersuchung des ternären Systems.

Da es sich um ein ternäres System handelt, in dem zwei Systeme einfache Eutektika, das dritte eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen liefern, so hatten wir die Aufgabe, einmal die primäre Schmelzfläche der Mischkrystalle der beiden Säuren einerseits, des reinen Tripalmtins andererseits im ternären System, zum zweiten die ternäre eutektische Kurve, die die beiden genannten Existenzfelder scheidet und die beiden binären Eutektika stetig oder durch ein Maximum oder ein Minimum gehend verbindet, festzulegen.

Bekanntlich entspricht eine solche Gleichgewichtskurve dem Gleichgewichte von Schmelze mit den beiden festen Krystallarten von Tripalmitin einerseits und den Mischkrystallen von Stearin- und Palmitinsäure andererseits.

Zur Durcharbeitung des Systems haben wir einerseits eine Reihe von Systemen aus Stearinsäure und einer Mischung, in welcher das Verhältnis von Tripalmitin und Palmitinsäure konstant, und zwar

$$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Palmitinsäure}} = \frac{90}{10}; \frac{70}{30}; \frac{50}{50}; \frac{30}{70}; \frac{20}{80}; \frac{10}{90}$$

war, sowie andrerseits solche Systeme, in denen das Verhältnis von Stearinsäure und Tripalmitin konstant war, und zwar

$$\frac{\text{Tripalmitin}}{\text{Stearinsäure}} = \frac{70}{30}; \frac{30}{70}; \frac{20}{80}; \frac{10}{90}$$

untersucht.

Solche pseudobinäre Systeme haben bekanntlich den Vorteil, daß sie sich in einem gewissen Maßstab in einer Ebene graphisch darstellen lassen und in der bekannten Raumfigur der Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig e b e n e n Schnitten entsprechen, aus denen sich die Raumfigur aufbauen läßt. Die Untersuchung solcher Systeme erfolgt in der Weise, daß man von einer bestimmten Menge der konstant zusammengesetzten Mischung ausgeht und in steigender Menge die dritte Komponente (bei den Systemen der ersten Serie Stearinsäure, bei denen der zweiten Serie Palmitinsäure) zusetzt.

Es ist leicht einzusehen, daß man vorteilhafterweise bei diesem Verfahren ohne besonderen Materialverlust bei jedem System nicht viel mehr als 50 bis 60% der dritten Komponente zusetzen kann. Es lassen sich jedoch die einzelnen Teildiagramme leicht vervollständigen bis gegen 100% der dritten Komponente. Hat man beispielsweise die Systeme: konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Palmitinsäure)—Stearinsäure bis zu einem Gehalt von zirka 50% Stearinsäure einerseits, andrerseits geeignete Systeme konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Stearin)—Palmitinsäure bis zu einem Gehalt von zirka 50% Palmitinsäure untersucht, so sind in den letztgenannten Systemen, die viel Stearinsäure enthalten, die Daten gegeben für die erstgenannten Mischungen (Tripalmitin—Palmitinsäure)—Stearinsäure, die mehr als 50% Stearinsäure enthalten. Halten wir daran fest, daß die genannten pseudobinären Systeme ebenen Schnitten der Raumfigur (dreiseitiges, gleichseitiges Prisma) entsprechen, so werden die erstgenannten Systeme konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin — Palmitinsäure)—Stearinsäure Schnitten entsprechen, die f ä c h e r f ö r m i g im dreiseitigen Prisma von der der Stearinsäure entsprechenden Kante gegen die dem binären System Tripalmitin — Palmitinsäure entsprechende Fläche

verlaufen. Die zweitgenannten Systeme konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Stearin)—Palmitinsäure entsprechen ihrerseits ebenen Schnitten, die in Fächerform im dreiseitigen Prisma von der der Palmitinsäure entsprechenden Kante gegen die dem binären System Tripalmitin—Stearinsäure entsprechende Fläche verlaufen. Jeder Schnitt dieser Schnittschar wird je einen Schnitt der erstgenannten Schnittschar schneiden. Ist nun das Diagramm der ersten Schnitte konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Palmitinsäure) und steigender Zusatz von Stearinsäure bis zu einem Gehalte von 50 bis 60% Stearinsäure ausgearbeitet, so wird sich der übrige, hohem Stearinsäuregehalt entsprechende Teil aus den Schnittpunkten dieser Schnitte mit den Schnittflächen, die den stearinsäurereichen Mischungen der Systeme konstant zusammengesetzter Mischung (Tripalmitin—Stearinsäure) mit steigendem Palmitinsäurezusatz entsprechen, ableiten lassen. Es läuft dies eben darauf hinaus, für jedes System konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Stearinsäure)—steigende Menge Palmitinsäure, die Punkte aufzusuchen, in denen das Verhältnis Tripalmitin—Palmitinsäure ein gleiches ist wie in den einzelnen früher untersuchten Systemen (konstant zusammengesetzte Mischung Tripalmitin—Palmitinsäure)—steigender Zusatz von Stearinsäure. Bezeichnen wir

die Menge von Stearinsäure mit x
» » » Palmitinsäure » y
» » » Tripalmitin » z,

dann muß stets die Beziehung gelten:

$$x + y + z = 100.$$

In den Systemen konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Palmitinsäure)—Stearinsäure sei allgemein das Verhältnis $\frac{z}{y} = n$, in den Systemen konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Stearinsäure) das Verhältnis $\frac{x}{z} = m$. Dann gilt für erstgenannte Systeme allgemein die Beziehung:

$$x_1 + y_1 + ny_1 = 100$$

oder

$$x_1 + (n+1)y_1 = 100 \qquad 1)$$

für zweitgenannte Systeme die Beziehung:

$$x_2 + y_2 + \frac{x_2}{m} = 100$$

$$y_2 + \left(1 + \frac{1}{m}\right) x_2 = 100 \qquad 2)$$

In den Schnittstellen der beiden untersuchten ebenen Schnittarten müssen nun die Koordinaten $x_1 = x_2$, beziehungsweise $y_1 = y_2$ werden. Man erhält für bestimmte Werte von n und m je ein Paar von zugehörigen x- und y-Werten, die besagen: Ist bei bestimmtem Wert von n und m im pseudobinären System konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Palmitinsäure)—Stearinsäure der Prozentgehalt an Stearinsäure x, so ist bei gleichem Wertpaar von n und m diese Mischung einer solchen identisch, die im pseudobinären System konstant zusammengesetzte Mischung (Tripalmitin—Stearinsäure)—Palmitinsäure den Palmitinsäuregehalt von y besitzt. Auf diesem Wege konnten die einzelnen Schnitte der beiden Serien gegenseitig vervollständigt und kontrolliert werden. Da auch für die folgenden Mitteilungen das gleiche Verfahren angewendet werden soll, so mögen hier für einzelne gangbare Werte von n und m die zugehörigen, aus den Gleichungen 1 und 2 berechneten Wertpaare von x und y mitgeteilt werden:

m	n	x	y	m	n	x	y
9	$\frac{1}{9}$	47·4	47·4	$\frac{8}{2}$	$\frac{1}{9}$	28·6	64·3
9	$\frac{3}{7}$	66·7	25·9	$\frac{8}{2}$	$\frac{3}{7}$	54·8	31·5
9	1	82·8	9·1	$\frac{8}{2}$	1	66·7	16·6
9	$\frac{7}{3}$	86·1	4·18	$\frac{8}{2}$	$\frac{7}{3}$	73·7	7·9
9	$\frac{8}{2}$	87·8	2·4	$\frac{8}{2}$	$\frac{8}{2}$	76·2	4·7
9	9	89·0	1·1	$\frac{8}{2}$	9	78·3	2·1

m	n	x	y	m	n	x	y
$\frac{7}{3}$	$\frac{7}{3}$	62·0	11·4	$\frac{3}{7}$	$\frac{1}{9}$	4·18	86·1
$\frac{7}{3}$	$\frac{8}{2}$	66·7	4·7	$\frac{3}{7}$	$\frac{3}{7}$	11·4	62·0
$\frac{7}{3}$	9	67·7	3·3	$\frac{3}{7}$	1	17·7	41·3
				$\frac{3}{7}$	$\frac{7}{3}$	24	20·0
				$\frac{3}{7}$	$\frac{8}{2}$	56·6	14·7
				$\frac{3}{7}$	9	28	6·7

Nach diesen, zum Verständnis des Folgenden notwendigen Darlegungen über den von uns angewandten methodischen Hilfsgriff lassen wir die Versuchsresultate folgen.

Tabelle III (Schnitt S_9 der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (10% Tripalmitin+90% Palmitinsäure)—Stearinsäure.

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	10·0	90·0	60·3	42·3
9·4	9·1	81·5	55·3	39·5
24·0	7·6	68·4	51·7	39·9
39·1	6·1	54·8	52·0	39·1
50·4	5·0	44·6	53·1	37·0

Tabelle IV (Schnitt S_7 der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (30% Tripalmitin+70% Palmitinsäure)—Stearinsäure.

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	30·0	70·0	57·9	51·2
9·9	27·0	63·1	53·6	49·0
27·4	21·8	50·8	52·8	48·3
42·3	17·3	40·4	53·4	46·0
52·8	14·2	33·0	56·5	45·1

Tabelle V (Schnitt S_5 der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (50% Tripalmitin+50% Palmitinsäure)—Stearinsäure.

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	50·0	50·0	54·0	54·0
11·8	44·1	44·1	49·5	50·3
25·6	37·2	37·2	51·2	49·9
39·8	30·1	30·1	52·0	48·0
54·4	22·8	22·8	57·0	47·9

Tabelle VI (Schnitt S_3 der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (70% Tripalmitin+30% Palmitinsäure)—Stearinsäure.

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	70·0	30·0	57·7	55·0
10·0	63·0	27·0	54·5	50·6
25·0	52·5	22·5	48·3	52·0
39·8	42·1	18·1	54·6	51·4
52·0	33·6	14·4	58·5	49·9

Tabelle VII (Schnitt S_2 der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (80% Tripalmitin+20% Palmitinsäure)—Stearinsäure.

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	80·0	20·0	58·8	54
24·3	60·6	15·1	54·9	52·2
39·0	48·8	12·2	52·7	—
50·6	39·5	9·9	59·0	52·8

Tabelle VIII (Schnitt S_1 der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (90% Tripalmitin+10% Palmitinsäure)—Stearinsäure.

Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Palmitinsäure	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	90·0	10·0	60·3	54
9·4	81·5	9·1	58·6	50·3
24·3	68·1	7·6	57·2	—
39·1	54·8	6·1	57·0	56·1
48·3	46·5	5·2	61·8	54·3

Tabelle IX (Schnitt P_3 der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (70% Tripalmitin+30% Stearinsäure)—Palmitinsäure.

Prozent Palmitinsäure	Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt	Zweiter Haltpunkt
0·0	30·0	70·0	57·1	—
15·0	25·5	59·5	54·6	—
24·9	22·5	52·6	52·1	—
35·0	19·5	45·5	48·6	48·6
42·7	17·2	40·1	49·5	46·4
64·9	10·5	24·6	52·9	47·4

Tabelle X (Schnitt P_9 der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (10% Tripalmitin+90% Stearinsäure)—Palmitinsäure.

Prozent Palmitinsäure	Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt
0·0	90·0	10·0	66·8
10·8	80·3	8·9	63·0
23·2	69·1	7·7	59·5
35·1	58·4	6·5	56·5

Tabelle XI (Schnitt P_8 der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (20% Tripalmitin+80% Stearinsäure)—Palmitinsäure.

Prozent Palmitinsäure	Prozent Stearinsäure	Prozent Tripalmitin	Erster Haltpunkt
0·0	80·0	20·0	65·9
10	72·0	18·0	62·7
24	60·8	15·2	58·9
36	51·2	12·8	58·0

Tabelle XII (Schnitt P_7 der Raumfigur).

Ternäres System: Konstant zusammengesetzte Mischung (30% Tripalmitin+70% Stearinsäure)—Palmitinsäure.

Prozent Palmitinsäure	Prozent Tripalmitin	Prozent Stearinsäure	Erster Haltpunkt
0·0	70·0	30·0	65·1
8·0	63·4	27·6	63·8

Zwecks leichteren Verständnisses der nun folgenden Diskussion sind die tabellarisch mitgeteilten Versuchsresultate graphisch dargestellt.

Die Diskussion der Versuchsresultate wird sich nach zweierlei Richtung hin erstrecken; einmal bezüglich der primären Krystallisation, zum zweiten in bezug auf die sekundäre, eutektische Krystallisation.

Wir wollen zunächst die Verhältnisse der primären Krystallisation diskutieren.

In den Figuren sind die für den betreffenden Schnitt[1] direkt bestimmten Temperaturpunkte mit ×, die nach oben mitgeteiltem Verfahren aus anderen ebenen Schnitten abgeleiteten Punkte mit ○ eingetragen.

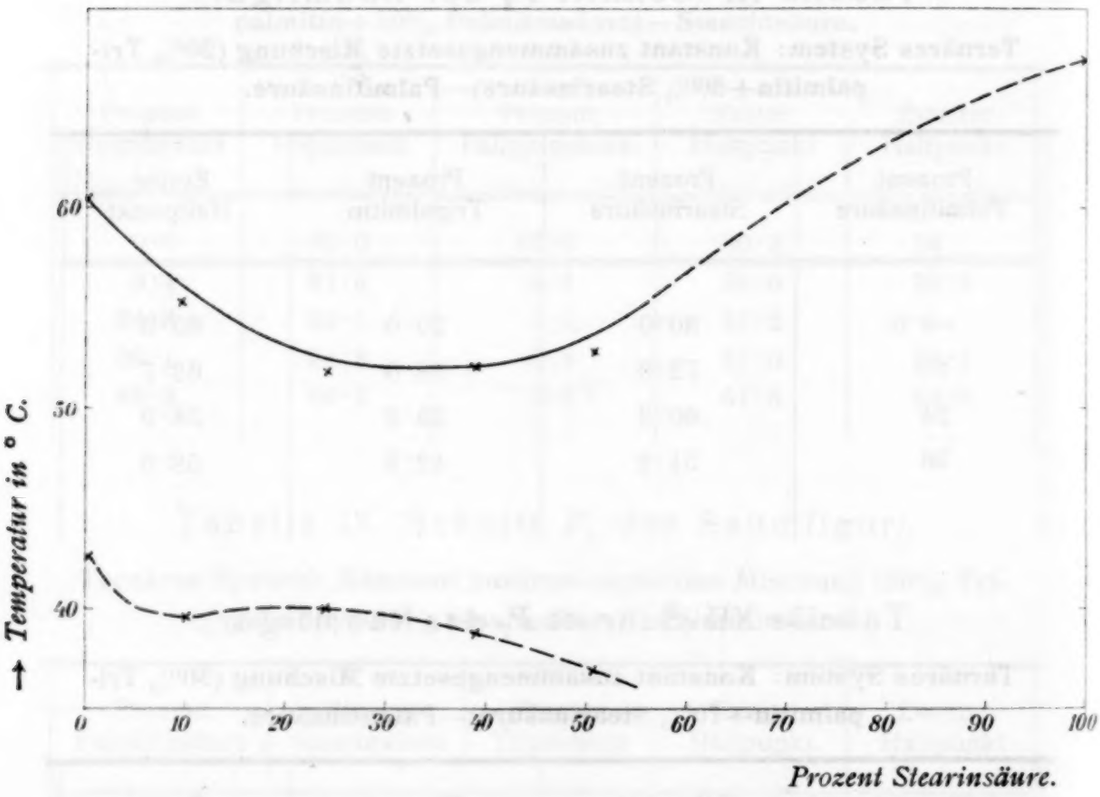


Fig. 4. Konstant zusammengesetzte Mischung (90% Palmitinsäure, 10% Tripalmitin)+Stearinsäure.

[1] Dessen Bezeichnung im Hinblick auf die ebene Projektion der Raumfigur 14 am Kopf jeder Tabelle eingetragen ist.

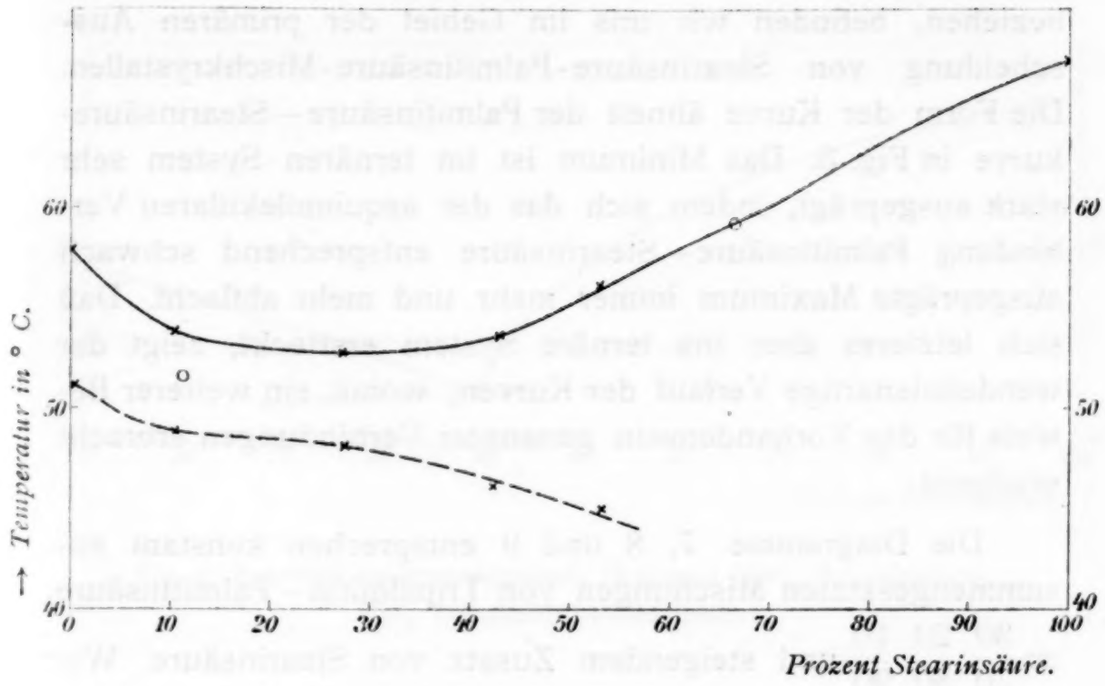


Fig. 5. Konstant zusammengesetzte Mischung (70% Palmitinsäure, 30% Tripalmitin)+Stearinsäure.

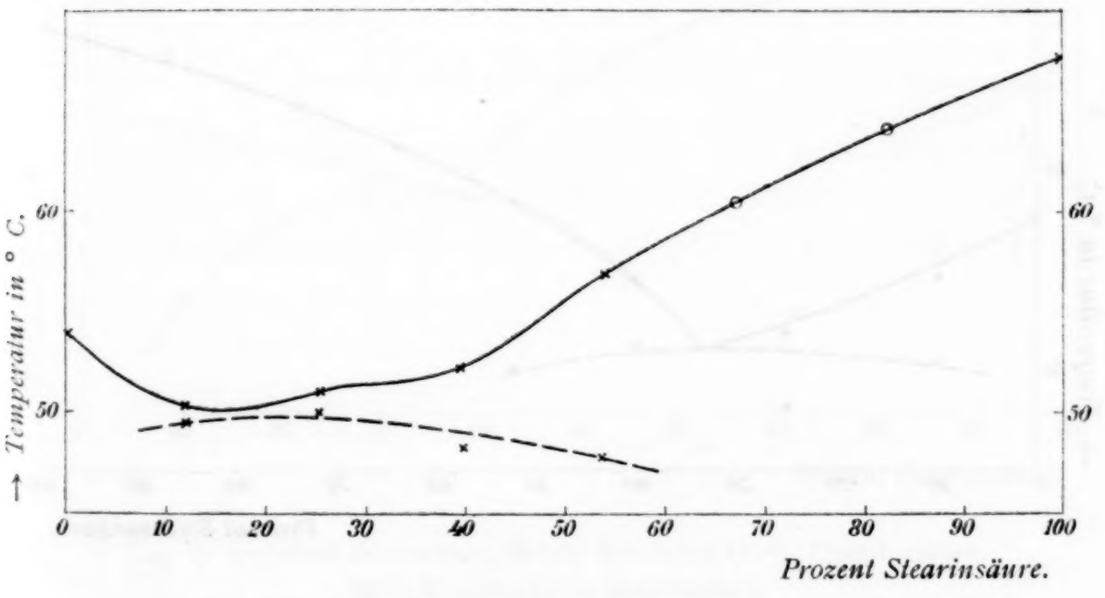


Fig. 6. Konstant zusammengesetzte Mischung (50% Palmitinsäure, 50% Tripalmitin)+Stearinsäure.

In den Fig. 4, 5 und 6, die sich auf Systeme aus konstant zusammengesetzten Mischungen von Tripalmitin—Palmitinsäure $= \frac{90}{10}, \frac{70}{30}, \frac{50}{50}$ mit steigendem Zusatz von Stearinsäure

beziehen, befinden wir uns im Gebiet der primären Ausscheidung von Stearinsäure-Palmitinsäure-Mischkrystallen. Die Form der Kurve ähnelt der Palmitinsäure—Stearinsäurekurve in Fig. 3. Das Minimum ist im ternären System sehr stark ausgeprägt, indem sich das der aequimolekularen Verbindung Palmitinsäure—Stearinsäure entsprechend schwach ausgeprägte Maximum immer mehr und mehr abflacht. Daß sich letzteres aber ins ternäre System erstreckt, zeigt der wendelinienartige Verlauf der Kurven, womit ein weiterer Beweis für das Vorhandensein genannter Verbindungen erbracht erscheint.

Die Diagramme 7, 8 und 9 entsprechen konstant zusammengesetzten Mischungen von Tripalmitin—Palmitinsäure $= \frac{30}{70}, \frac{20}{80}, \frac{10}{90}$ und steigendem Zusatz von Stearinsäure. Wie

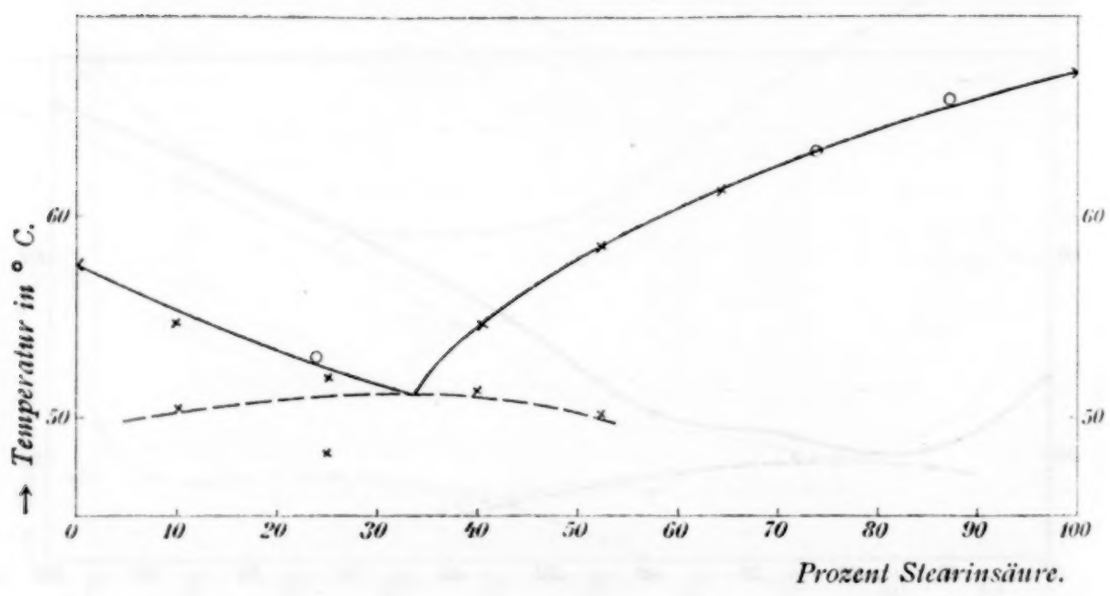


Fig. 7. Konstant zusammengesetzte Mischung (30% Palmitinsäure, 70% Tripalmitin)+Stearinsäure.

man sieht, zeigen die tripalmitinärmeren Systeme ein wesentlich anderes Verhalten. Statt der kontinuierlichen Kurve, primärer Mischkrystallausscheidung entsprechend, erscheinen zwei scharfe Schnittlinien, die Schmelzlinien reinen Tripal-

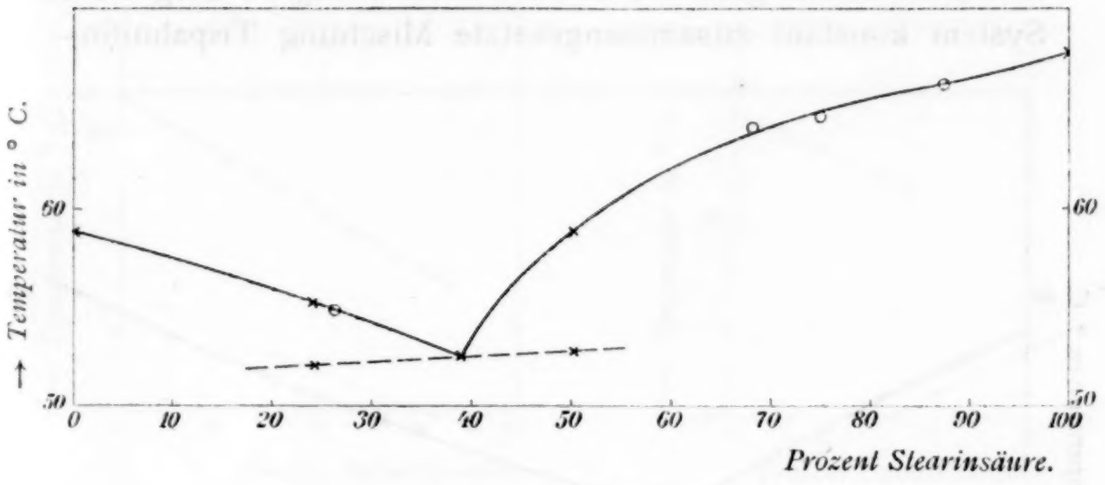


Fig. 8. Konstant zusammengesetzte Mischung (20% Palmitinsäure, 80% Tripalmitin)+Stearinsäure.

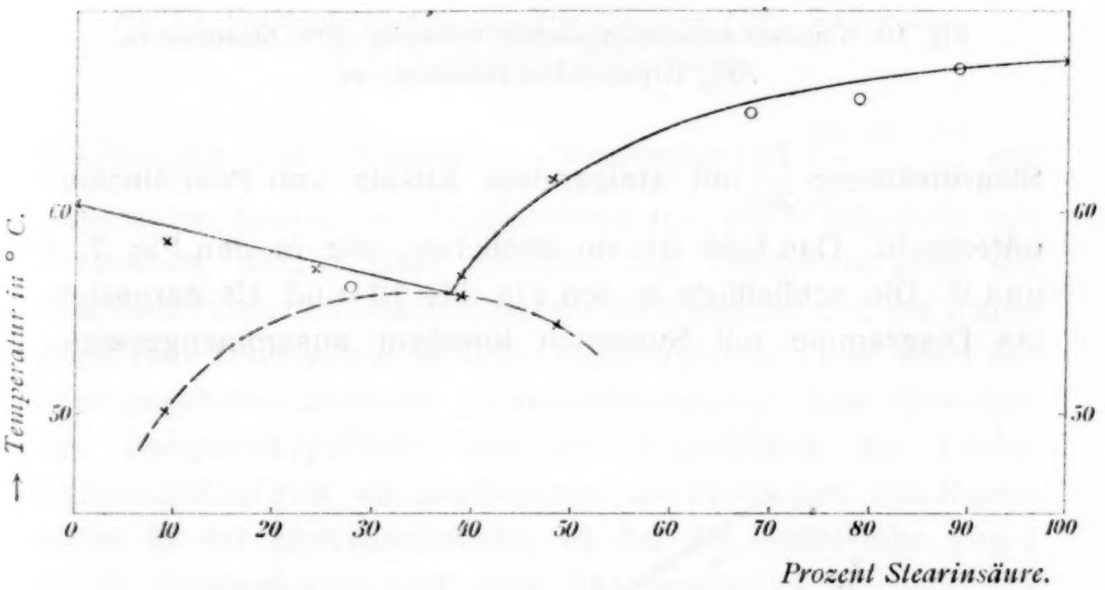


Fig. 9. Konstant zusammengesetzte Mischung (10% Palmitinsäure, 90% Tripalmitin)+Stearinsäure.

mitins, beziehungsweise der Mischkrystalle von Stearin und Palmitinsäure.

Die Schnittpunkte beider entsprechen je einem Punkt der ternären eutektischen Linie. Dieselbe erscheint also bisher durch drei Punkte festgelegt. Um noch einen vierten Punkt

derselben festzulegen, wurde noch das in Fig. 10 dargestellte System konstant zusammengesetzte Mischung Tripalmitin—

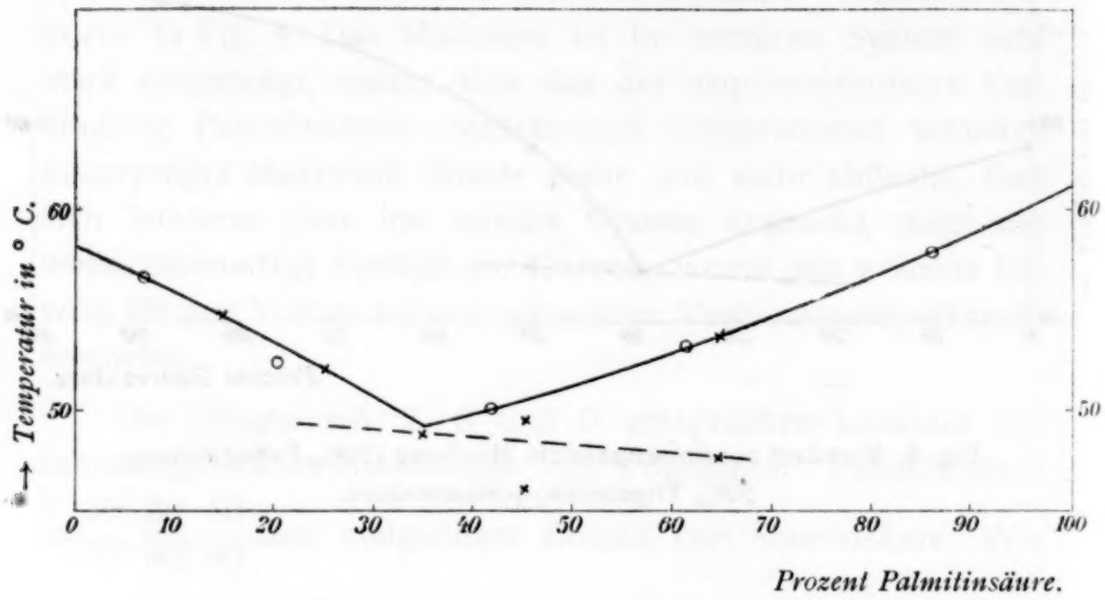


Fig. 10. Konstant zusammengesetzte Mischung (30% Stearinsäure, 70% Tripalmitin)+Palmitinsäure.

$\text{Stearinsäure} = \frac{70}{30}$ mit steigendem Zusatz von Palmitinsäure untersucht. Das Bild ist ein ähnliches, wie in den Fig. 7, 8 und 9. Die schließlich in den Fig. 11, 12 und 13 dargestellten Diagramme mit Systemen konstant zusammengesetzter

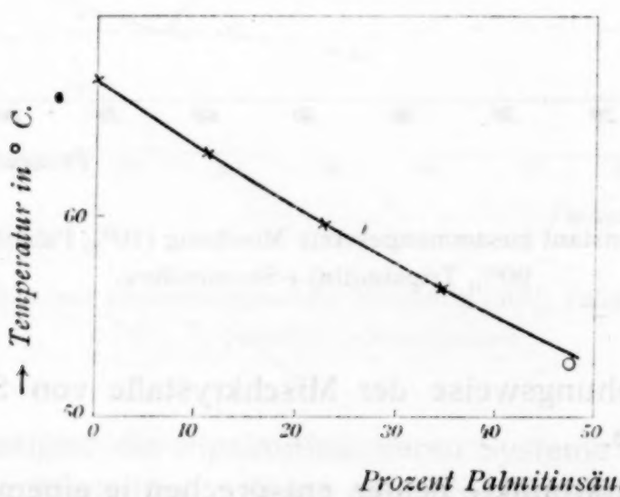


Fig. 11. Konstant zusammengesetzte Mischung (90% Stearinsäure, 10% Tripalmitin)+Palmitinsäure.

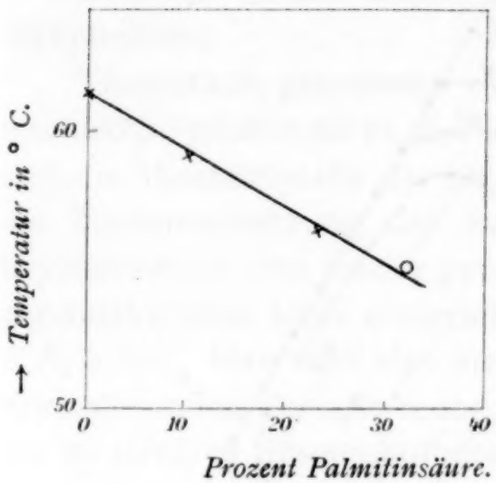


Fig. 12.

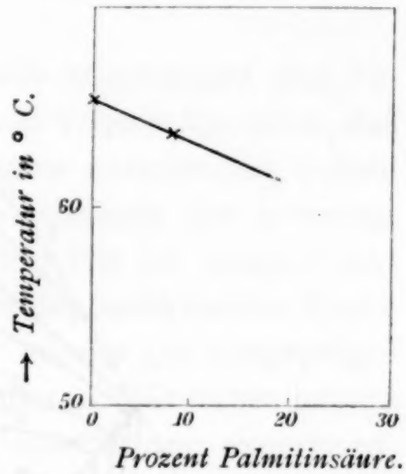


Fig. 13.

Fig. 12. Konstant zusammengesetzte Mischung (80% Stearinsäure, 20% Tripalmitin)+Palmitinsäure.

Fig. 13. Konstant zusammengesetzte Mischung (70% Stearinsäure, 30% Tripalmitin)+Palmitinsäure.

Mischungen von Tripalmitin—Stearinsäure $= \frac{10}{90}, \frac{20}{80}, \frac{30}{70}$ mit steigendem Zusatz von Palmitinsäure sind die Wiedergabe von Versuchen, welche dazu dienten, den Temperaturgang der stearinsäurereichen Mischungen zu untersuchen und die früher gegebenen Diagramme in ihrem stearinreichen Teile nach der oben gegebenen Methode zu vervollständigen. Eine Übersicht des Temperaturgefälles und die Abgrenzung der beiden Existenzfelder gibt am deutlichsten die Projektion des Raumbildes in der Horizontalebene, in der die Isothermen von 2 zu 2° eingezeichnet sind (Fig. 14), wieder. Man sieht aus Fig. 14 folgendes: Die ternäre eutektische Linie E_1E_2 5, die das Tripalmitinfeld vom Feld der Mischkrystalle scheidet und deren Verlauf aus den vier eutektischen Punkten der Fig. 7 bis 10 konstruiert wurde, verläuft vom binären eutektischen Punkte E_1 zwischen Tripalmitin und Stearinsäure bei 58° zunächt unter relativ raschem Temperaturfall in stearinsäurereichere Gebiete und kehrt dann ihre Richtung um (Punkt E_2) gegen das binäre Tripalmitin—Palmitinsäureeutektikum. Nach diesem Konzentrationswendepunkt fällt die Temperatur

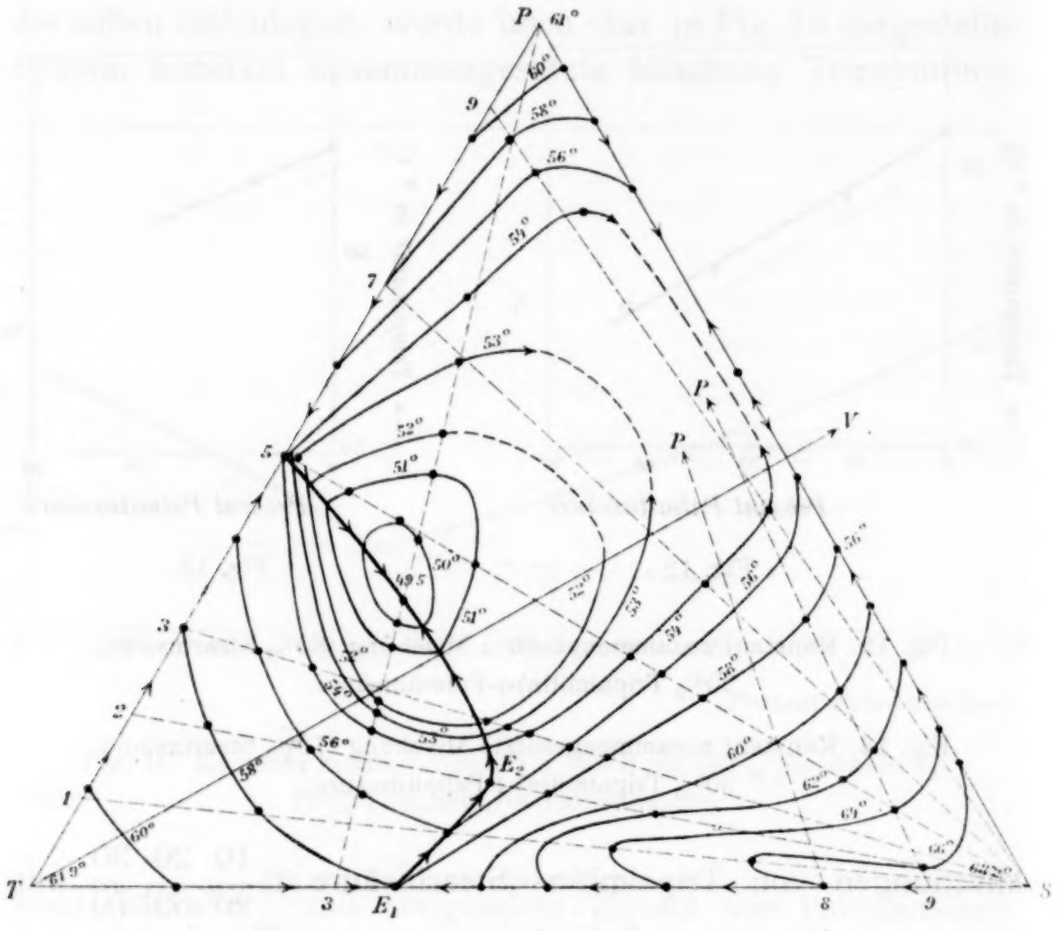


Fig. 14.

zwischen 54 und 52° rascher. Nun erfolgt ein Temperaturwendepunkt, indem von 52° ab die Temperatur nur ganz langsam fällt. Es macht sich hier eben der Einfluß des Maximums der Verbindung im binären System Stearinsäure—Palmitinsäure in abgeschwächtem Maße geltend. Nun tritt wieder ein starker Abfall ein; die eutektische Kurve durchläuft ein Minimum bei 49°, welches seinerseits durch das Minimum in der Kurve des binären Systems Palmitinsäure—Stearinsäure bedingt wird, um dann zum binären Eutektikum Palmitinsäure—Tripalmitin bei 54° anzusteigen.

Der Temperaturabfall der Tripalmitinfläche ist ein ganz normaler, der Temperaturabfall der Mischkrystallfläche ist im allgemeinen durch die Verhältnisse im binären System Stearinsäure—Palmitinsäure bedingt. Bemerkenswert ist nur, daß diese Fläche an der Stearinsäure—Tripalmitinseite eine kleine Temperatursteigerung aufweist.

Und nun zu den experimentell bestimmten eutektischen Haltpunkten!

Theoretisch genommen werden alle Mischungen des betrachteten Systems, sei es, daß sich primär Tripalmitin, sei es, daß sich die Mischkrystalle der beiden Säuren ausscheiden, sobald die Zusammensetzung der Schmelze während der primären Krystallisation eine solche geworden ist, wie sie einem Punkt der eutektischen Linie entspricht, längs der eutektischen Kurve E_1E_2 5 fest. Man wird also mehr oder minder gut ausgeprägte Krystallisationsintervalle beobachten müssen. Wir haben infolge der im ternären System auftretenden Unterkühlung experimentell natürlich die Krystallisationsintervalle bei dem geringen Temperaturumfang von zirka 2° nicht beobachten können; auch die eutektische Krystallisation macht sich hier infolge der Unterkühlung ebenfalls nur durch Maxima in der Zeitabkühlungskurve kenntlich. Theoretisch soll also bei allen ternären Mischungen die eutektische Krystallisation bei Temperaturen zwischen 58 und 49° erfolgen. Wir haben die eutektische Temperatur mit einem der Wirklichkeit entsprechenden Werte nur dann realisieren können, wenn die Zusammensetzung der untersuchten Mischung in der Nähe der eutektischen Linie lagen. Man sieht dies in dem besonderen Fall in den Diagrammen Fig. 6, 7, 8, 9 und 10, wo die eutektischen Haltpunkte durch gestrichelte Kurven veranschaulicht sind. Mischungen weiter abliegender Konzentration und besonders solche geringeren Tripalmitingehaltes zeigen (Fig. 4 und 5) die eutektischen Haltpunkte weit niedriger als der Wirklichkeit entspricht. Es ist auch hier, wie schon in den binären Systemen, die starke Neigung des Tripalmitins zur Unterkühlung hierfür verantwortlich zu machen. Jedenfalls geben aber die mit den in der Nähe der eutektischen Linie liegenden Mischungen angestellten Versuche genügende Anhaltspunkte für die genaue Festlegung des Verlaufes der eutektischen Linie.

Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen einiger Acetate in Essigsäure

von

K. Hopfgartner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1913.)

In einer früheren Abhandlung[1] habe ich auf den eigentümlichen Gang hingewiesen, den die Äquivalentleitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und von der Temperatur bei Lösungen von Lithium-, Natrium- und Kaliumacetat in wasserfreier Essigsäure zeigt. Sie hat bei allen drei Salzen ein deutliches Minimum bei $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ normalen Lösungen und ein Maximum bei Lösungen von etwas mehr als normaler Stärke. Zwischen diesen Konzentrationsgrenzen nimmt also die Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung ab, während sie bei Stärken der Lösung, die größer sind als ungefähr 1·2 normal oder kleiner als $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ normal, mit steigender Verdünnung zunimmt, wie das bei mäßig konzentrierten bis verdünnten wässerigen Lösungen allgemeine Regel ist. Allerdings sind die sich normal mit der Verdünnung ändernden Äquivalentleitfähigkeiten jener konzentrierten Lösungen um etwa das Zehnfache größer als die der ganz verdünnten.

In zwei Abhandlungen, die im Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft im Jahre 1911 erschienen waren,[2] die mir aber erst

---

[1] Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. CXX, Abt. II b, p. 1021, und Monatshefte für Chemie, *33*, 123 (1912).

[2] Journ. der russ. physik.-chem. Ges., *43*, 526 und 534.

nach Abschluß meiner eigenen oben erwähnten Arbeit bekannt wurden,[1] hatte A. Sachanov im chemischen Laboratorium des Moskauer landwirtschaftlichen Instituts ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen verschiedener Stoffe in Essigsäure (und Propionsäure) in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur untersucht. Allerdings hatte er hierzu nicht die Lösungen der Alkaliacetate gewählt, sondern die des Anilins, Dimethylanilins, Pyridins, Chinolins, Dimethylpyrons, ferner des Wassers, Acetanilids und der Salze Lithiumbromid, Calciumjodid, Zinkbromid und Zinkjodid. Sachanov findet in dieser Arbeit bei allen aufgezählten Stoffen innerhalb der von ihm eingehaltenen Konzentrationsgrenzen durchwegs ebenfalls eine Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung. Jene Grenzen liegen bei $v = 38 \cdot 16$ und $v = 0 \cdot 801\ l$ bei Pyridin sowie $v = 31 \cdot 85$ und $v = 0 \cdot 846\ l$ bei Anilin. Bei den anderen Stoffen sind die Konzentrationsbereiche enger. Nirgends tritt in den Zahlenreihen Sachanov's ein deutliches Minimum oder ein Maximum der Äquivalentleitfähigkeit auf, außer vielleicht bei Anilin in Essigsäure, das bei $v = 31 \cdot 85$ $\mu = 0 \cdot 12$ und bei $v = 13 \cdot 28$ ebenfalls $\mu = 0 \cdot 12$ zeigt. Hier könnte man ein zwischen diesen beiden Konzentrationen gelegenes Minimum vermuten.

Im Anschluß an Steele, Mc. Jntosh und Archibald[2] sieht Sachanow die Ursache für das abnorme Verhalten der Lösungen in Essigsäure in der Bildung von Komplexen $mA+pB$, wo A ein Molekül des gelösten Stoffes, B eines des Lösungsmittels und m sowie p ganze Zahlen bedeuten. Vielfach ist z. B. $m = 3$ oder 2. Eine derartige mit Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit bei steigender Verdünnung verbundene Komplexbildung tritt nach Sachanov besonders bei Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten ein.

Diese Erkenntnis wird in einer im Jahre 1912 erschienenen späteren Arbeit Sachanov's[3] eingehender begründet. Hier findet sich auch anknüpfend an die Beobachtung von Walden, daß das Tetraäthylammoniumjodid in Essigsäure bei sehr verdünnten Lösungen eine Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung zeigt, die Mitteilung, daß Sachanov bei noch nicht veröffentlichten Untersuchungen in vielen Fällen das Vorhandensein eines Minimums der Äquivalentleitfähigkeit festgestellt habe. Für Kaliumacetat, in Essigsäure gelöst, wurde dies schon im Jahre 1899 von Völlmer nachgewiesen in einer Arbeit, die mir nur im Referat zugänglich war.[4] Den kleinsten Wert der Äquivalentleitfähigkeit findet Völlmer ungefähr bei 0·0441 normal. Maximum wurde keines beobachtet.

Das Vorhandensein eines Minimums des Äquivalentleitvermögens bei mäßigen Verdünnungen und daneben eines

[1] Ich bin Herrn Dr. K. Hofeneder für die Freundlichkeit, womit er mir die beiden Aufsätze übersetzte, zu herzlichem Dank verpflichtet.

[2] Z. phys. Chem., *55*, 179 ff. (1906).

[3] Z. phys. Chem., *80*, 13 (1912).

[4] Z. phys. Chem., *29*, 187 (1899).

Maximums bei keineswegs besonders hohen Konzentrationen, wie es für die drei Alkaliacetate in Essigsäurelösung in meiner früheren Arbeit nachgewiesen wurde, bereitet natürlich der Erklärung erheblichere Schwierigkeiten, als wenn es sich nur darum handelte, die abnorme Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung zu erklären, wie sie zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Wert beobachtet wird. Denn, was man auch als Ursache dieser Abnahme ansehen mag, jedenfalls muß ihre Wirksamkeit bei größerer Verdünnung und bei höheren Konzentrationen aufhören oder durch die anderer, entgegengerichteter übertroffen werden.

Dazu kommt noch, daß meine Untersuchungen an Lithium-, Natrium- und Kaliumacetat einen deutlichen Einfluß des Kations auf die absolute Höhe des Minimal- und des Maximalwertes der Äquivalentleitfähigkeit sowie auf die Größe des Unterschiedes zwischen beiden erkennen lassen.

Ich habe zunächst untersucht, ob sich ein ähnliches Verhalten auch bei den Lösungen anderer Acetate in Essigsäure findet, und zwar zuerst beim Rubidiumacetat.

Das Salz wurde aus Rubidiumcarbonat von Kahlbaum hergestellt, zur Krystallisation eingedampft, die etwas gelbliche Mutterlauge scharf abgesaugt und mit Weingeist nachgewaschen. Natrium war durch die Flammenfärbung nicht nachzuweisen. Kalium war nicht in größerer Menge zugegen, wie durch eine Chlorbestimmuug im Chlorid bewiesen wurde. Chlorion war nicht auffindbar, dagegen eine Spur Sulfation. Das zerfließliche Salz wurde bei 170° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet. Es löste sich unter Wärmeentwicklung leicht in Essigsäure. Diese wurde in der gleichen Weise gereinigt und auch sonst bei der Untersuchung gleich verfahren wie früher.[1] Die Leitfähigkeit der benutzten Essigsäure, die wieder von den Zahlenwerten für die Leitfähigkeit der Lösungen abgezogen wurde, ergab sich bei:

	18°	25°	30°	40°
zu.....	$0{\cdot}5 \times 10^{-7}$	$0{\cdot}7 \times 10^{-7}$	$0{\cdot}8 \times 10^{-7}$	$1{\cdot}4 \times 10^{-7}$ [2]

[1] A. a. O.

[2] Bei den Messungen der sehr wenig leitenden Essigsäure und der verdünnten Lösungen wurde ein Leitfähigkeitsgefäß mit kleiner Kapazität verwendet, das Herr Dr. Lieber, Assistent an der k. k. Untersuchungsanstalt für Nahrungsmittel, für mich angefertigt hatte, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Herr Prof. Dr. Hammerl, Vorstand des elektrotechnischen Institutes an der k. k. Universität, hat mir auch diesmal wieder durch Überlassung von Vergleichswiderständen ausgeholfen. Auch ihm danke ich bestens dafür.

Tabelle 1.

Leitfähigkeit der Lösungen von Rubidiumacetat in Essigsäure.

v	$1000\cdot\eta$	$(1000\cdot\eta)^{1/2}$	$\varkappa_{18}\times 10^7$	Λ_{18}	$\varkappa_{25}\times 10^7$	Λ_{25}	$\varkappa_{30}\times 10^7$	Λ_{30}	$\varkappa_{40}\times 10^7$	Λ_{40}
60·0	0·0167	0·129	17·5	0·105	24·9	0·149	31·1	0·187	47·3	0·284
30·2	0·0332	0·182	31·9	0·096	44·8	0·135	56·6	0·171	86·5	0·261
15·4	0·0648	0·255	70·9	0·110	98·3	0·152	122·9	0·190	186·8	0·288
7·62	0·1312	0·362	232·8	0·178	305·0	0·233	378·4	0·289	564·6	0·430
3·82	0·2619	0·512	1078	0·412	1431	0·547	1737	0·664	2468	0·943
1·926	0·519	0·724	5257	1·013	6742	1·299	7983	1·538	10869	2·093
0·963	1·039	1·019	16379	1·577	20979	2·020	24724	2·381	33299	3·207
0·552	1·811	1·346	22550	1·245	29960	1·654	36000	1·987	50500	2·788

Die gefundenen Werte für die spezifische und die äquivalente Leitfähigkeit der Lösungen von Rubidiumacetat in Essigsäure sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die genau so eingerichtet ist wie die entsprechenden Tabellen der früheren Abhandlung.

In Fig. 1 sind die Äquivalentleitfähigkeiten als Funktion von $\sqrt{1000\eta}$ dargestellt.

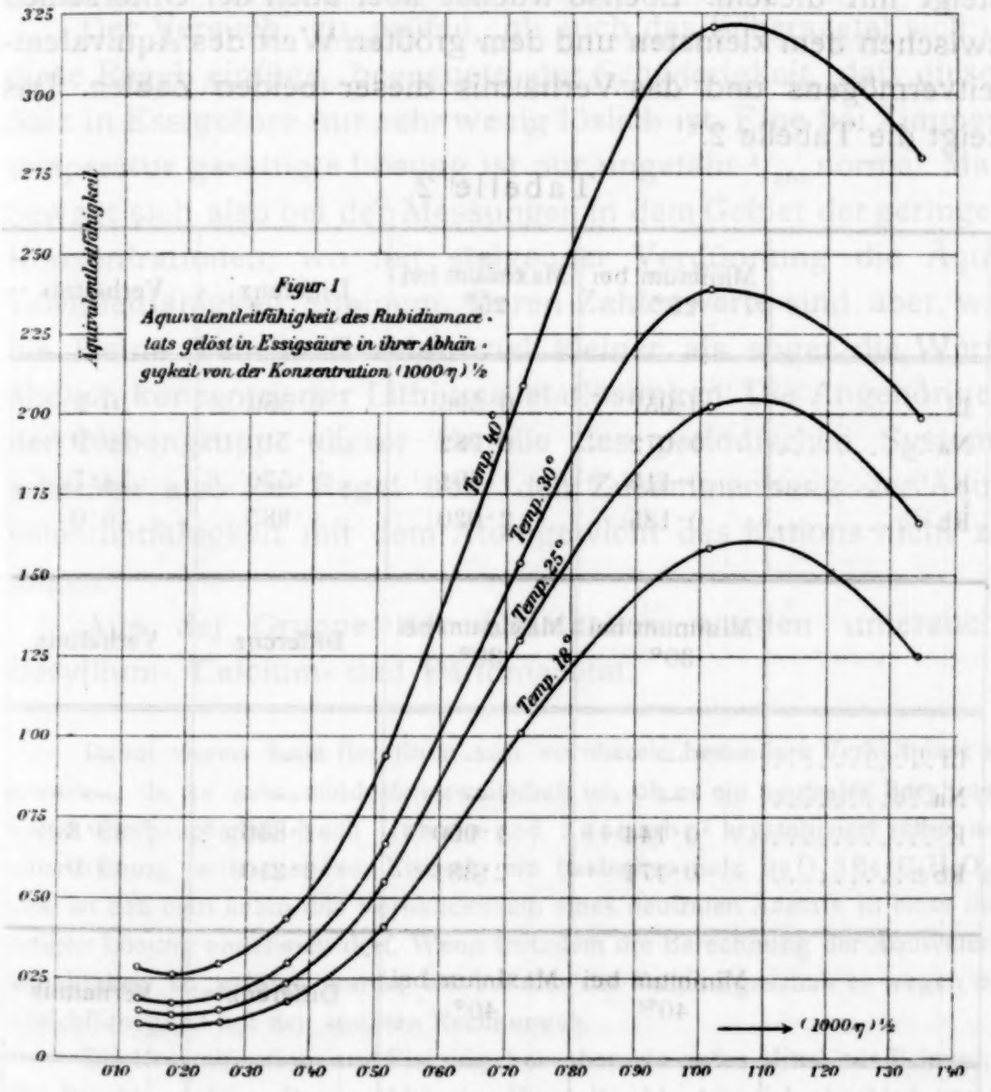


Fig. 1.

Aus der Tabelle und der Zeichnung sieht man, daß auch beim Rubidiumacetat ein deutliches Minimum und Maximum der Äquivalentleitfähigkeit vorhanden ist. Das Minimum kommt einer ungefähr $^1/_{30}$ normalen Lösung zu, das Maximum einer etwas mehr als normalen. Die einzelnen Zahlenwerte der

spezifischen und der äquivalenten Leitfähigkeit sind durchwegs höher als bei den gleichkonzentrierten Lösungen des Kaliumacetats und diese sind wieder größer als beim Natriumacetat, das seinerseits wieder höhere Werte zeigt als das Lithiumacetat. Das Leitvermögen der Alkaliacetate in Essigsäure hängt also bei gegebener Konzentration und Temperatur in ganz regelmäßiger Weise vom Atomgewicht des Kations ab und steigt mit diesem. Ebenso wächst aber auch der Unterschied zwischen dem kleinsten und dem größten Wert des Äquivalentleitvermögens und das Verhältnis dieser beiden Zahlen. Das zeigt die Tabelle 2.[1]

Tabelle 2.

	Minimum bei 25°	Maximum bei 25°	Differenz	Verhältnis
Li	0·057	0·596	0·539	10·5
Na	0·072	0·782	0·710	10·9
K	0·115	1·691	1·576	14·7
Rb	0·135	2·020	1·885	15·0
	Minimum bei 30°	**Maximum bei 30°**	**Differenz**	**Verhältnis**
Li	—	—	—	—
Na	—	—	—	—
K	0·144	1·990	1·846	13·8
Rb	0·171	2·381	2·210	13·9
	Minimum bei 40°	**Maximum bei 40°**	**Differenz**	**Verhältnis**
Li	0·103	0·948	0·845	9·2
Na	0·140	1·498	1·358	10·7
K	0·223	2·708	2·485	12·1
Rb	0·261	3·207	2·946	12·3

[1] Die Werte für Li-, Na- und K-acetat sind der früheren Abhandlung entnommen. Es sind streng genommen nicht die wirklichen Minima und Maxima,

Wenn man den Unterschied zwischen Maximum und Minimum als Maß für die Unregelmäßigkeit betrachtet, die darin liegt, daß im zugehörigen Konzentrationsbereich die Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung abnimmt statt zu wachsen, so ergibt sich die Regel: Die Anomalie des Äquivalentleitvermögens steigt bei den Alkaliacetaten, gelöst in Essigsäure, mit dem Atomgewicht des Kations. Die Anomalie steigt auch mit der Temperatur.

Der Versuch, zu prüfen, ob auch das Silberacetat sich in diese Regel einfüge, begegnete der Schwierigkeit, daß dieses Salz in Essigsäure nur sehr wenig löslich ist. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ist nur ungefähr $^1/_{300}$ normal. Man bewegt sich also bei den Messungen in dem Gebiet der geringen Konzentrationen, wo mit steigender Verdünnung die Äquivalentleitfähigkeit zunimmt. Deren Zahlenwerte sind aber, wie die kleine Tabelle 3 zeigt, viel kleiner als sogar die Werte ähnlich konzentrierter Lithiumacetatlösungen. Die Angehörigen der Nebengruppe dieser Familie des periodischen Systems scheinen also der Regel über den Zusammenhang der Äquivalentleitfähigkeit mit dem Atomgewicht des Kations nicht zu folgen.

Aus der Gruppe der Erdalkalien wurden untersucht Beryllium-, Calcium- und Bariumacetat.

Dabei waren beim Beryllium von vornherein besondere Verhältnisse zu erwarten, da es zum mindesten zweifelhaft ist, ob es ein neutrales Berylliumacetat überhaupt gibt. Nach Urbain und Lacombe[1] krystallisiert selbst aus einer Lösung in kochendem Eisessig ein basisches Salz $BeO.3Be(C_2H_3O_2)_2$ aus, so daß man kaum das Vorhandensein eines neutralen Acetats in einer derartigen Lösung annehmen darf. Wenn trotzdem die Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit so geführt wurde, als sei dies der Fall, so geschah es wegen der Gleichförmigkeit mit den anderen Rechnungen.

Die Krystallisation aus Eisessig bot aber ein gutes Mittel zur Reinigung des Berylliumsalzes. Das grobkörnige Krystallmehl, das sich abschied, wurde abgesaugt, mit Essigsäure nachgewaschen und vor der Herstellung der auf ihre

---

sondern nur die kleinsten und größten in den Tabellen enthaltenen Werte, die aber, wie die Kurven zeigen, den wahren Mindest- und Höchstwerten jedenfalls sehr naheliegen.

[1] C. r., *133*, 874 (1901); vgl. auch Abegg's Handb. der anorg. Chemie, II, 2, p. 22.

spezifischen und der äquivalenten Leitfähigkeit sind durchwegs höher als bei den gleichkonzentrierten Lösungen des Kaliumacetats und diese sind wieder größer als beim Natriumacetat, das seinerseits wieder höhere Werte zeigt als das Lithiumacetat. Das Leitvermögen der Alkaliacetate in Essigsäure hängt also bei gegebener Konzentration und Temperatur in ganz regelmäßiger Weise vom Atomgewicht des Kations ab und steigt mit diesem. Ebenso wächst aber auch der Unterschied zwischen dem kleinsten und dem größten Wert des Äquivalentleitvermögens und das Verhältnis dieser beiden Zahlen. Das zeigt die Tabelle 2.[1]

Tabelle 2.

	Minimum bei 25°	Maximum bei 25°	Differenz	Verhältnis
Li	0·057	0·596	0·539	10·5
Na	0·072	0·782	0·710	10·9
K	0·115	1·691	1·576	14·7
Rb	0·135	2·020	1·885	15·0
	Minimum bei 30°	**Maximum bei 30°**	**Differenz**	**Verhältnis**
Li	—	—	—	—
Na	—	—	—	—
K	0·144	1·990	1·846	13·8
Rb	0·171	2·381	2·210	13·9
	Minimum bei 40°	**Maximum bei 40°**	**Differenz**	**Verhältnis**
Li	0·103	0·948	0·845	9·2
Na	0·140	1·498	1·358	10·7
K	0·223	2·708	2·485	12·1
Rb	0·261	3·207	2·946	12·3

[1] Die Werte für Li-, Na- und K-acetat sind der früheren Abhandlung entnommen. Es sind streng genommen nicht die wirklichen Minima und Maxima,

Wenn man den Unterschied zwischen Maximum und Minimum als Maß für die Unregelmäßigkeit betrachtet, die darin liegt, daß im zugehörigen Konzentrationsbereich die Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung abnimmt statt zu wachsen, so ergibt sich die Regel: Die Anomalie des Äquivalentleitvermögens steigt bei den Alkaliacetaten, gelöst in Essigsäure, mit dem Atomgewicht des Kations. Die Anomalie steigt auch mit der Temperatur.

Der Versuch, zu prüfen, ob auch das Silberacetat sich in diese Regel einfüge, begegnete der Schwierigkeit, daß dieses Salz in Essigsäure nur sehr wenig löslich ist. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ist nur ungefähr $^1/_{300}$ normal. Man bewegt sich also bei den Messungen in dem Gebiet der geringen Konzentrationen, wo mit steigender Verdünnung die Äquivalentleitfähigkeit zunimmt. Deren Zahlenwerte sind aber, wie die kleine Tabelle 3 zeigt, viel kleiner als sogar die Werte ähnlich konzentrierter Lithiumacetatlösungen. Die Angehörigen der Nebengruppe dieser Familie des periodischen Systems scheinen also der Regel über den Zusammenhang der Äquivalentleitfähigkeit mit dem Atomgewicht des Kations nicht zu folgen.

Aus der Gruppe der Erdalkalien wurden untersucht Beryllium-, Calcium- und Bariumacetat.

Dabei waren beim Beryllium von vornherein besondere Verhältnisse zu erwarten, da es zum mindesten zweifelhaft ist, ob es ein neutrales Berylliumacetat überhaupt gibt. Nach Urbain und Lacombe[1] krystallisiert selbst aus einer Lösung in kochendem Eisessig ein basisches Salz $BeO.3Be(C_2H_3O_2)_2$ aus, so daß man kaum das Vorhandensein eines neutralen Acetats in einer derartigen Lösung annehmen darf. Wenn trotzdem die Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit so geführt wurde, als sei dies der Fall, so geschah es wegen der Gleichförmigkeit mit den anderen Rechnungen.

Die Krystallisation aus Eisessig bot aber ein gutes Mittel zur Reinigung des Berylliumsalzes. Das grobkörnige Krystallmehl, das sich abschied, wurde abgesaugt, mit Essigsäure nachgewaschen und vor der Herstellung der auf ihre

---

sondern nur die kleinsten und größten in den Tabellen enthaltenen Werte, die aber, wie die Kurven zeigen, den wahren Mindest- und Höchstwerten jedenfalls sehr naheliegen.

[1] C. r., *133*, 874 (1901); vgl. auch Abegg's Handb. der anorg. Chemie, II, 2, p. 22.

Leitfähigkeit zu untersuchenden Lösungen bei 160° getrocknet. Das Salz ist in Eisessig bei Zimmertemperatur nur mäßig leicht löslich, 1 *l* der gesättigten Lösung enthält nur wenig mehr als $^1/_{10}$-Äquivalent Beryllium. Die Bestimmung des Gehaltes der Lösungen geschah durch Abrauchen mit Schwefelsäure und heftiges Glühen des Rückstandes über dem Gebläse, bis das Gewicht dabei nicht mehr abnahm. Berylliumoxyd bleibt zurück.

Das Calciumacetat erwies sich als in Essigsäure bei Zimmertemperatur sehr schwer löslich. Eine gesättigte Lösung enthält im Liter kaum mehr als 0·02 Äquivalente. Man hat es also hier wieder wie bei Silberacetat mit so verdünnten Lösungen zu tun, daß deren Äquivalentleitvermögen bereits wieder mit steigender Verdünnung zunimmt.

Bariumacetat zeigte dagegen ausreichende Löslichkeit in Essigsäure. Das Salz wurde bei 160° getrocknet. Zur Herstellung der Lösungen diente ein anderes Muster von Essigsäure, deren Leitvermögen noch etwas geringer war als bei der für die früheren Lösungen benutzten, nämlich bei:

	18°	25°	30°	40°
$\varkappa \times 10^7$	0·4	0·5	0·6	1·0

Die gefundenen Leitfähigkeiten sind in den Tabellen 4, 5 und 6 enthalten und außerdem die Äquivalentleitfähigkeiten von Calcium- (gestrichelt, nur für die Temperaturen 18 und 25°) und Bariumacetat als Funktion von $(1000\eta)^{1/2}$ in Fig. 2 dargestellt. Bei Beryllium sind die Werte so klein, daß sie beim gewählten Maßstab nicht mehr in die Zeichnung eingetragen werden können. Das war auch der Grund, weshalb die Leitfähigkeit bei diesem Salz nicht bis zu stärkeren Verdünnungen verfolgt wurde. Die Werte unterscheiden sich zu wenig von der Leitfähigkeit der reinen Essigsäure.

Ein Blick auf die Zeichnung und die Tabelle 6 lehrt, daß beim Ba-Acetat der Gang der Leitfähigkeit mit der Konzentration ganz ähnlich ist wie bei den Alkaliacetaten, daß also ebenfalls ein Minimum und ein Maximum der Äquivalentleitfähigkeit besteht, zwischen denen sie mit steigender Verdünnung abnimmt.

Der niedrigste Wert liegt bei der Konzentration $^1/_{15}$ normal, der höchste etwas über 1·3 normal. Der Unterschied und das Verhältnis von Höchstwert und Mindestwert betragen bei

	18°	25°	30°	40°
Differenz	0·194	0·241	0·276	0·355
Verhältnis	7·9	7·4	6·7	5·0

Tabelle 3.

Leitfähigkeit von Silberacetat in Essigsäure.

v	1000η	$(1000\eta)^{1/2}$	$\varkappa_{18} \times 10^7$	Λ_{18}	$\varkappa_{25} \times 10^7$	Λ_{25}	$\varkappa_{30} \times 10^7$	Λ_{30}	$\varkappa_{40} \times 10^7$	Λ_{40}
462	0·00216	0·0465	0·73	0·034	0·99	0·046	1·25	0·058	1·85	0·086
281	0·00355	0·0596	0·97	0·027	1·41	0·040	1·70	0·048	2·57	0·072

Tabelle 4.

Leitfähigkeit von Berylliumacetat in Essigsäure.

v	1000η	$(1000\eta)^{1/2}$	$\varkappa_{18} \times 10^7$	Λ_{18}	$\varkappa_{25} \times 10^7$	Λ_{25}	$\varkappa_{30} \times 10^7$	Λ_{30}	$\varkappa_{30} \times 10^7$	Λ_{40}
16·53	0·0604	0·246	0·36	0·00060	0·55	0·00091	0·72	0·00119	0·83	0·00137
8·72	0·115	0·339	0·66	0·00058	0·79	0·00069	1·00	0·00087	1·25	0·00109

Tabelle 5.

Leitfähigkeit von Calciumacetat in Essigsäure.

v	1000η	$(1000\eta)^{1/2}$	$\varkappa_{18} \times 10^7$	Λ_{18}	$\varkappa_{25} \times 10^7$	Λ_{25}	$\varkappa_{30} \times 10^7$	Λ_{30}	$\varkappa_{40} \times 10^7$	Λ_{40}
440	0·00227	0·0476	0·81	0·0356	1·19	0·0524	1·52	0·0669	2·00	0·0880
220	0·00455	0·0674	1·44	0·0317	2·05	0·0451	2·55	0·0561	3·61	0·0794
110	0 0091	0·0954	2·47	0·0272	3·34	0·0367	4·24	0·0466	6·03	0·0663
54·6	0·0183	0·1353	4·49	0·0245	6·04	0·0330	7·39	0·0404	10·72	0·0585
47·6	0·0210	0·1449	4·92	0·0234	6·60	0·0314	8·20	0·0390	11·99	0·0571

Tabelle 6.

Leitfähigkeit von Bariumacetat in Essigsäure.

v	1000η	$(1000\eta)^{1/2}$	$\varkappa_{18} \times 10^7$	Λ_{18}	$\varkappa_{25} \times 10^7$	Λ_{25}	$\varkappa_{30} \times 10^7$	Λ_{30}	$\varkappa_{40} \times 10^7$	Λ_{40}
587	0·00170	0·0412	1·32	0·0775	1·88	0·110	2·39	0·140	3·44	0·202
306	0·00327	0·0572	2·06	0·063	2·83	0·087	3·63	0·111	5·37	0·164
148	0·00676	0·0822	3·16	0·047	4·47	0·066	5·57	0·082	8·18	0·121
80·2	0·0125	0·112	4·93	0·040	6·77	0·054	8·44	0·068	12·61	0·101
39·4	0·0254	0·159	8·16	0·032	11·21	0·044	14·03	0·055	20·65	0·081
19·2	0·0520	0·228	15·2	0·029	20·4	0·039	25·26	0·049	37·36	0·072
14·9	0·0670	0·259	18·7	0·028	25·7	0·038	32·17	0·048	47·48	0·071
9·69	0·103	0·321	30·8	0·030	41·6	0·040	51·06	0·050	74·12	0·072
4·89	0·204	0·452	79·8	0·039	105·9	0·052	128·7	0·063	181·9	0·089
2·52	0·397	0·630	286·4	0·072	367·4	0·093	436	0·110	590·8	0·149
1·239	0·807	0·899	1283	0·159	1593	0·197	1853	0·230	2441	0·302
0·766	1·306	1·143	2897	0·222	3638	0·279	4235	0·324	5557	0·426
0·466	2·144	1·464	4223	0·197	5499	0·256	6532	0·304	8909	0·415

Beide sind also kleiner als bei den Alkaliacetaten. Der Unterschied wächst jedoch wie bei diesen erheblich mit der Temperatur, die Anomalie wird größer mit steigender Temperatur.

Auch die absoluten Werte der spezifischen und der äquivalenten Leitfähigkeit sind bei dem bestleitenden unter den Erdalkalien noch kleiner als bei gleichkonzentrierten Lösungen des schlechtest leitenden Alkalis, des Lithiums.

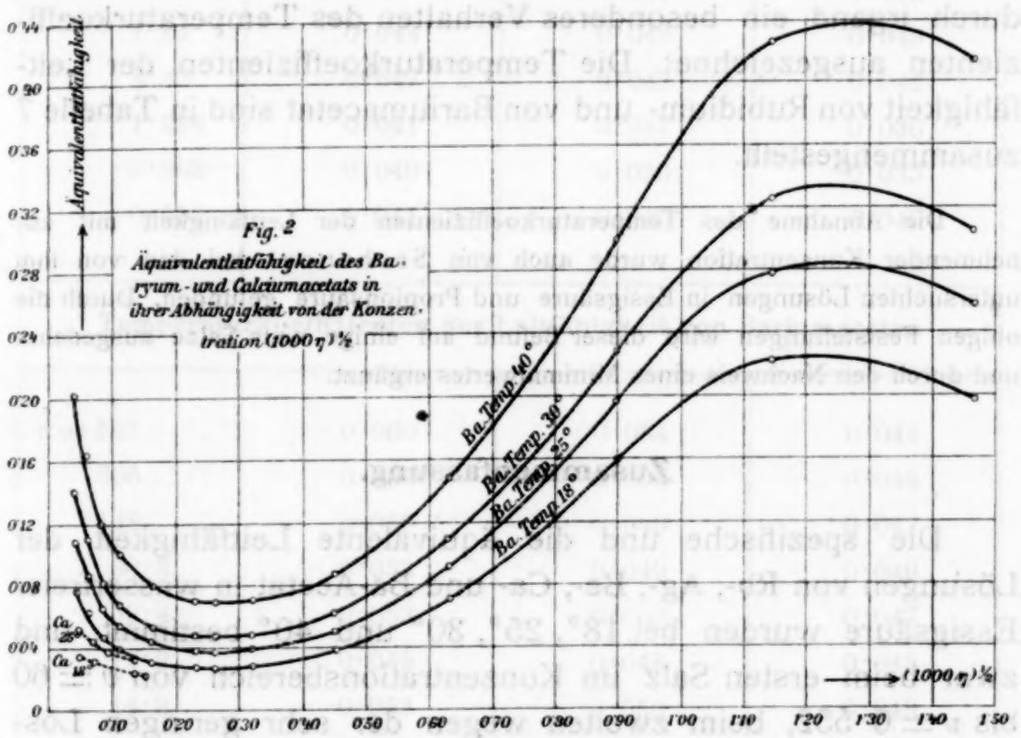


Fig. 2.

Der Ordinatenmaßstab ist in Fig. 2 fünfmal so groß als bei Fig. 1.

Die Regel, daß mit zunehmendem Atomgewicht des Kations die Leitfähigkeit gleichkonzentrierter Lösungen größer wird, ist auch in der Gruppe der Erdalkalien gültig, soweit darüber Messungen angestellt werden konnten. Die Kurve der Äquivalentleitfähigkeit des Calciumacetats bei einer bestimmten Temperatur liegt tiefer als die des Bariumacetats und die des Berylliumacetats wieder erheblich tiefer als beim Calciumacetat.

Auch die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zeigen bei den neuuntersuchten Salzen denselben Gang mit der Konzentration, der schon in der früheren Arbeit bei K-, Na- und

Li-Acetat nachgewiesen wurde: Sie sind am größten bei den verdünntesten Lösungen, nehmen bei steigender Konzentration dann ab und erreichen ihren niedrigsten Wert bei den Stärken der Lösung, wo das Äquivalentleitvermögen seinen Höchstwert hat. Dann nehmen sie bei weiterer Steigerung der Konzentration wieder zu. Dagegen ist die Konzentration mit dem Minimum der Leitfähigkeit anscheinend und soweit die mäßige Genauigkeit der Zahlenwerte dies zu beurteilen erlaubt, nicht durch irgend ein besonderes Verhalten des Temperaturkoeffizienten ausgezeichnet. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rubidium- und von Bariumacetat sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Die Abnahme des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration wurde auch von Sachanov[1] bei den von ihm untersuchten Lösungen in Essigsäure und Propionsäure gefunden. Durch die obigen Feststellungen wird dieser Befund auf einige neue Salze ausgedehnt und durch den Nachweis eines Minimalwertes ergänzt.

Zusammenfassung.

Die spezifische und die äquivalente Leitfähigkeit der Lösungen von Rb-, Ag-, Be-, Ca- und Ba-Acetat in wasserfreier Essigsäure wurden bei 18°, 25°, 30° und 40° bestimmt, und zwar beim ersten Salz im Konzentrationsbereich von $v = 60$ bis $v = 0{\cdot}552$, beim zweiten wegen der sehr geringen Löslichkeit nur bei $v = 462$ und $v = 281$, beim Beryllium wegen des sehr schlechten Leitvermögens nur für $v = 16{\cdot}53$ und $v = 8{\cdot}72$, beim Calcium wegen geringer Löslichkeit im Bereiche von $v = 440$ bis $v = 47{\cdot}6$, beim Baryum endlich zwischen $v = 587$ bis $v = 0{\cdot}466$.

Bei den Salzen, die Messungen in ausgedehnteren Konzentrationsbereichen gestatteten, zeigt das Äquivalentleitvermögen wieder wie beim K-, Na- und Li-Acetat ein Minimum und ein Maximum. Den Minimalwert besitzt beim Rubidiumacetat eine Lösung von der Konzentration $^1/_{30}$ normal, beim Bariumacetat eine $^1/_{15}$ normale. Der Höchstwert liegt bei beiden Salzen bei Konzentrationen, die nur wenig über der normalen

[1] Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch., *43*, 534.

Tabelle 7.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rubidiumacetat.

	18 bis 25°	25 bis 30°	30 bis 40°
$v = 60$	0·060	0·050	0·052
30·2	0·058	0·053	0·053
15·4	0·055	0·050	0·052
7·62	0·044	0·048	0·049
3·82	0·047	0·043	0·042
1·926	0·041	0·037	0·036
0·963	0·040	0·036	0·035
0·552	0·047	0·040	0·040
Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Bariumacetat.			
$v = 587$	0·060	0·054	0·044
306	0·053	0·056	0·048
148	0·059	0·049	0·047
80·2	0·053	0·049	0·049
39·4	0·053	0·050	0·047
19·2	0·049	0·048	0·048
14·9	0·053	0·050	0·048
9·69	0·050	0·045	0·045
4·89	0·047	0·043	0·041
2·52	0·040	0·037	0·036
1·239	0·035	0·033	0·032
0·766	0·037	0·033	0·031
0·466	0·043	0·038	0·036

liegen. Zwischen den angegebenen Grenzen liegt das Konzentrationsgebiet, wo die Äquivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung abnimmt.

In der Gruppe der Alkali- und der Erdalkalimetalle steigt die Leitfähigkeit gleichkonzentrierter Lösungen der Acetate in Essigsäure mit dem Atomgewicht des Kations.

Die Anomalie des Äquivalentleitvermögens, gemessen durch den Unterschied zwischen dessen Höchst- und Mindestwert, nimmt bei den Alkalien ebenfalls mit dem Atomgewicht des Kations zu.

Bei Rubidium- und Bariumacetat zeigt der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ein Minimum bei der Konzentration des Maximums der Leitfähigkeit, wie dies auch bei K-, Na- und Li-Acetat der Fall ist.

Über den anscheinenden Kolloidcharakter des Colchicins und dessen Molekulargröße

von

S. Zeisel und **K.** Ritter **v. Stockert.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1913.)

Vom Colchicin sind einige Eigenschaften bekannt geworden, welche dasselbe den Kolloiden nahe zu stellen scheinen oder doch für dessen Molekulargröße einen beträchtlich hohen Wert, ein Multiplum des der empirischen Formel $C_{22}H_{25}NO_6$ entsprechenden Äquivalents, nicht ausschließen. Das Alkaloid ist amorph. Es löst sich langsam nach Art eines Gummis in Wasser. Die wässerige Lösung zeigt einen auffälligen Grad von Viskosität, welcher allerdings bisher nicht gemessen wurde. Außer dem Chloraurat $C_{22}H_{26}NO_6AuCl_4$ existiert noch ein zweites, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{44}H_{52}N_2O_{12}AuCl_5$ nahe kommt.[1] Nach derselben Richtung weisen auch einige biochemische Feststellungen. Colchicin wirkt auf Warmblüter hochgradig toxisch, und zwar mit ausgesprochener Inkubationszeit.[2] Hingegen sind Kaltblüter gegen den Giftstoff nahezu unempfindlich.[3] Hierdurch wie auch durch das von Hausmann[4] sowie von Hausmann und Kollmer[5] beschriebene Verhalten gegen Winterschläfer tritt eine gewisse

[1] Zeisel, Monatshefte für Chemie, *9* (1906), 29.

[2] Rossbach, Pflüger's Arch. f. d. gesamte Physiol., *12* (1876), 308.

[3] Jakobj, Arch f. exp. Pathol. u. Physiol., *27* (1886), 119.

[4] W. Hausmann, Pflüger's Arch. f. d. gesamte Physiol., *113* (1906), 317.

[5] W. Hausmann u. W. Kollmer, Biochem. Zeitschr., *3* (1907), 506.

Analogie in der physiologischen Wirkung des Colchicins mit der der Toxine und kolloiden Gifte hervor.

Wir haben daher festzustellen versucht, ob das physikalische Verhalten des in Wasser gelösten Colchicins das eines Kolloids ist, und ob dem in Wasser und anderen Solventien gelösten Colchicin ein Molekulargewicht zukommt, welches durch seinen hohen Betrag geeignet ist, die wenigstens bei wässerigen Colchicinlösungen unzweifelhaft vorhandenen Kolloidanklänge zu erklären. Im Zusammenhange damit wurden noch Molekulargewichtsbestimmungen am Colchicein und der Trimethylcolchicinsäure ausgeführt.

I. Diffusionsversuche.

Schon W. Hausmann hat einer mündlichen Mitteilung zufolge zur Prüfung des Kolloidcharakters des Colchicins mit einer wässerigen Lösung desselben einen Dialysierversuch unternommen. Aus der von ihm verwendeten sehr verdünnten Lösung schien die Substanz gegen Wasser nicht zu diffundieren. Es ließ sich jedoch nachweisen, daß das Colchicin zur Gänze durch das Amyloid der verwendeten Hülse adsorbiert worden war, wodurch der Versuch seine Beweiskraft verlor.

In Kenntnis dieses Umstandes haben wir unsere Beobachtungen an einer viel konzentrierteren — sehr nahe 20prozentigen — Colchicinlösung ausgeführt. Wir bedienten uns bei unseren Versuchen einer etwa 15 cm^3 fassenden Diffusionshülse von Schleicher und Schüll, welche durch längeres Verweilen in Wasser genügend durchweicht worden war. Als äußeres Dialysatorgefäß benutzten wir ein Glasrohr, unten in ein engeres Abflußrohr auslaufend, das nach Art der Mohr'schen Büretten mit Kautschukschlauch, Ausflußspitze und Quetschhahn versehen war. Der weitere Teil dieser Vorrichtung war so bemessen, daß er nach Einbringung der mit 10 cm^3 der Versuchslösung beschickten Hülse durch 10 cm^3 Wasser bis zur Höhe des Niveaus innerhalb der Hülse erfüllt wurde. Möglichst nach je 24 Stunden wurde das äußere Gefäß entleert und wieder mit 10 cm^3 Wasser beschickt. In jeder abgelassenen Portion des Diffusats wurde die darin enthaltene Trockensubstanz durch

Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 100° bis 110° bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

In dieser Weise wurde zunächst die Undurchlässigkeit der Hülse für Kolloide mittels einer Arabinlösung festgestellt, sodann die Versuche mit Colchicinlösung und schließlich die Diffusion von Chlornatriumlösung vorgenommen, letztere um die Diffusionsgeschwindigkeit eines ausgesprochenen Krystalloids mit der des Colchicins für die von uns verwendete Hülse vergleichen zu können.

Bei der Prüfung der Kolloiddichtigkeit der Hülse diffundierten in 4×24 Stunden, insgesamt $0{\cdot}0044\,g$ Gummi durch die Wand der Hülse. Diese konnte somit als verwendbar angesehen werden.

Der Gang der Diffusion einer Lösung von $2{\cdot}000\,g$ trockenen reinsten Colchicins in $10\,cm^3$ Wasser ist in nachstehender Tabelle wiedergegeben. In derselben ist unter *a* die zu Beginn eines jeden Zeitintervalls in der Hülse noch vorhandene Colchicinmenge in Grammen, unter *b* die während des Zeitintervalls diffundierte Menge des Colchicins in Grammen und unter *c* die diffundierte Menge Substanz in Prozenten der jeweils der Diffusion unterworfenen Colchicinmenge eingetragen. Diese wie die an den Natriumchloridlösungen durchgeführten Messungen wollen durchaus nicht als Präzisionsversuche gelten. Sie genügen jedoch zur Feststellung der Größenordnung der Diffusionsgeschwindigkeiten, auf die allein es hier ankommt.

1. Diffusion von Colchicin gegen Wasser.

Nummer der Messung	Zeitintervall in Stunden	*a*	*b*	*c*
1	24	2·0000	0·1856	9·28
2	24	1·8144	0·2110	11·62
3	24	1·6034	0·2004	12·49
4	48 [1]	1·4030	0·3040	— [2]
5	24	0·7128	0·1494	20·94
6	24	0·5634	0·1230	21·83
7	24	0·4404	0·0890	20·25
8	24	0·3512	0·0776	22·04
9	24	0·2736	0·0526	19·26
10	48	0·2210	0·0442	—
11	24	0·1768	0·0274	15·50
12	24	0·1494	0·0189	12·79
13	24	0·1305	0·0152	11·65
14	24	0·1153	0·0100	8·68
15	24	0·1053	0·0079	7·51

Die nach dem Abbruche der Versuchsreihe noch in der Hülse verbliebene Lösung enthielt 0·0172 *g* trockenes Colchicin, während nach Abzug der diffundierten Menge (1·5162 *g*) und der nach Versuch Nr. 4 entnommenen Quantität (0·3862 *g*) vom ursprünglich vorhanden gewesenen Substanzgewichte (2 *g*) ein nicht differendierter Rest von 0·0976 *g* zu erwarten gewesen wäre. Die Differenz 0·0976 bis 0·0172 = 0·0804 *g* war auf Rechnung teils der Adsorption durch das Hülsenmaterial, teils der Versuchsfehler zu setzen. Die mit kaltem Wasser außen und innen abgespülte Hülse gab an Alkohol im Soxleth'schen Extraktionsapparate 0·0402 *g* nicht flüchtiger Substanz mit den Eigenschaften des Colchicins ab. Hierdurch erscheint — im Einklange mit der oben erwähnten mündlichen Mitteilung Hausmanns — erwiesen, daß dem Amyloid der Diffusionshülse ein merkliches Adsorptionsvermögen für das Colchicin zukommt. Dieser Umstand drückt anscheinend im Beginne der

[1] Da sich die Flüssigkeitsmenge in der Hülse zu sehr vermehrt hatte und die Fortsetzung des Versuches hierdurch gefährdet schien, wurde die Lösung durch Wegnahme eines Teiles derselben wieder auf 10 cm^3 gebracht. Im entnommenen Anteile waren 0·3862 *g* trockenen Colchicins enthalten.

[2] Aus äußeren Gründen war die Einhaltung des Intervalls von 24 Stunden nicht immer möglich. Solche Versuche, wie Nr. 4 und 10, wurden jedoch zur Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeit nicht verwendet.

Diffusion die Geschwindigkeit derselben merklich herab. Es macht den Eindruck, als ob Adsorption und Diffusion ins Gleichgewicht kommen müßten, bevor die maximale Diffusionsgeschwindigkeit wahrnehmbar wird. Der abfallende Gang der Diffusionsgeschwindigkeit von Nr. 11 ab, scheint darauf hinzudeuten, daß unterhalb einer gewissen Grenze der Konzentration (oder des Konzentrationsgefälles) die Diffusionsgeschwindigkeit von dieser stärker beeinflußt wird.

Für die Vergleichsversuche mit Natriumchlorid wurde die mit Alkohol extrahierte Hülse nochmals sorgfältig mit Wasser gereinigt und 10 cm^3 einer Lösung verwendet, welche 0·3057 g NaCl enthielt statt 0·293 g, welche 2 g $C_{22}H_{25}NO_6$ äquivalent sind.[1]

In der nachstehenden Tabelle, welche das Ergebnis unserer Diffusionsversuche mit einer Chlornatriumlösung enthält, haben die Bezeichnungen *a*, *b* und *c* dieselbe Bedeutung wie in der vorangegangenen, das Colchicin betreffenden Zusammenstellung.

2. Diffusion von Chlornatrium gegen Wasser.

Nummer der Messung	Zeitintervall in Stunden	*a*	*b*	*c*
1	24	0·3057	0·1222	39·98
2	24	0·1635	0·0740	40·35
3	24	0·1095	0·0435	39·75
4	48	0·0660	0·0275	—
5	24	0·0395	0·0155	39·24
6	12	0·0230	0·0090	—
7	24	0·0140	0·0054	38·6
8	24	0·0086	0·0029	33·7
9	24	0·0057	0·0016	31·6
10	48	0·0039	0·0011	—

Ein Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten der Arabin-Colchicin- und Chlornatriumlösung schließt jeden Zweifel darüber aus, daß das Colchicin zu den Krystalloiden im Sinne Graham's gehört.

[1] Dabei ist weder die später erwiesene Assoziation der Colchicin- noch die elektrolytische Dissoziation der Chlornatriummoleküle in wässeriger Lösung berücksichtigt.

II. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen.

1. Colchicin gelöst in Wasser; kryoskopische Konstante des Wassers = 18·5.

Versuchsnummer	Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöster Substanz	Gefrierpunkterniedrigung in Celsiusgraden	Molekulargewicht	Anmerkung
1	19·91	0·183	0·024	709	Handrührer.
		0·583	0·060	902	
		0·821	0·079	965	
2	19·04	0·166	0·022	735	Elektromagnetischer Rührer.
		0·522	0·057	890	
		0·741	0·073	986	

2. Colchicin gelöst in Äthylenbromid; kryoskopische Konstante des Äthylenbromids = 117·9.

Versuchsnummer	Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöster Substanz	Gefrierpunkterniedrigung in Celsiusgraden	Molekulargewicht	Anmerkung
3	42·39	0·272	0·079	958	Elektromagnetischer Rührer, in diesem Falle von nicht genügend energischer Wirkung. Das Gefrieren findet ausschließlich am Boden des Gefriergefäßes statt.
		0·459	0·134	953	
		0·803	0·235	951	
4	20·31	0·121	0·100	703	Handrührer.
		0·263	0·210	727	
		0·521	0·370	817	
		0·672	0·462	844	

3. Colchicin gelöst in Eisessig; kryoskopische Konstante = 39.

Versuchsnummer	Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöster Substanz	Gefrierpunkterniedrigung in Celsiusgraden	Molekulargewicht	Anmerkung
5	11·08	0·139	0·144	340	Elektromagnetischer Rührer.
6	11·14	0·154	0·136	396	Handrührer, im trockenen CO_2-Strome.
		0·293	0·270	378	

4. Colchicein gelöst in Äthylenbromid; kryoskopische Konstante = 117·9.

Versuchsnummer	Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöster Substanz	Gefrierpunkterniedrigung in Celsiusgraden	Molekulargewicht	Anmerkung
7	24·35	0·1680	0·126	646	Handrührer. Die Substanz bei 145° C. getrocknet.
		0·2360	0·168	680	
		0·404	0·294	666	
8	26·28	0·1162	0·080	651	Handrührer. Die Substanz bei 145° C. getrocknet.
		0·286	0·203	631	

5. Colchicein gelöst in Eisessig; kryoskopische Konstante = 39.

Versuchsnummer	Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöster Substanz	Gefrierpunkterniedrigung in Celsiusgraden	Molekulargewicht	Anmerkung
9	14·50	0·153	0·104	397	Handrührer, im trockenen CO_2-Strom.
		0·316	0·214	394	
		0·479	0·330	390	

III. Ebulioskopische Molekulargewichtsbestimmungen.

1. Colchicin gelöst in Äthylenbromid; ebulioskopische Konstante = 64·5.

Versuchsnummer	Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöster Substanz	Siedepunkterhöhung in Celsiusgraden	Molekulargewicht
10	50·52	0·155	0·048	412
		0·300	0·092	416
		0·450	0·159	361
		0·604	0·206	374
		0·698	0·235	383

2. Colchicin gelöst in Eisessig; ebulioskopische Konstante = 25·3.

Versuchsnummer	Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöster Substanz	Siedepunkterhöhung in Celsiusgraden	Molekulargewicht
11	26·80	0·127	0·033	363
		0·330	0·081	385
		0·487	0·121	380
		0·616	0·150	388

3. Colchicein gelöst in Äthylenbromid; kryoskopische Konstante = 64·5.

Versuchsnummer	Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöster Substanz	Siedepunkterhöhung in Celsiusgraden	Molekulargewicht
12	44·65	0·2732	0·107	369
		0·453	0·175	374
		0·596	0·230	374
		0·815	0·320	368

4. Colchicein[1] gelöst in Eisessig; ebulioskopische Konstante = 25·3.

Versuchsnummer	Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöster Substanz	Siedepunkterhöhung in Celsiusgraden	Molekulargewicht
13	29·77	0·223	0·060	318
		0·367	0·101	309
		0·574	0·159	307
		0·799	0·222	306

5. Trimethylcolchicinsäure[2] gelöst in Eisessig; ebulioskopische Konstante = 25·3.

Versuchsnummer	Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöster Substanz	Siedepunkterhöhung in Celsiusgraden	Molekulargewicht
14	15·31	0·124	0·046	445
		0·259	0·097	441
		0·448	0·158	468

[1] Das Colchicein war bis zur Gewichtskonstanz bei 145° C. getrocknet.

[2] Die Substanz war bis zur Gewichtskonstanz bei 135° C. getrocknet.

Versuchs-nummer	Gramm Lösungs-mittel	Gramm gelöster Substanz	Siedepunkt-erhöhung in Celsiusgraden	Molekular-gewicht
15	16·96	0·136	0·047	431
		0·292	0·101	431
		0·444	0·155	427
		0·550	0·192	427

6. Trimethylcolchicinsäure[1] gelöst in Aceton; ebulioskopische Konstante = 17·1.

Versuchs-nummer	Gramm Lösungs-mittel	Gramm gelöster Substanz	Siedepunkt-erhöhung in Celsiusgraden	Molekular-gewicht
16	13·10	0·226	0·091	324
		0·397	0·158	328
		0·526	0·210	327

Übersicht.

Substanz und empirische Formel	Lösungs-mittel	Methode	Molekular-gewicht gefunden	Molekular-gewicht aus der empirischen Formel berechnet
Colchicin $C_{22}H_{25}NO_6$	Wasser	kryoskopisch	709—986	399
	Äthylen-bromid	kryoskopisch	703—844	
		ebulioskopisch	383—416	
	Eisessig	kryoskopisch	340—396	
		ebulioskopisch	363—388	

[1] Die Substanz war bis zur Gewichtskonstanz bei 135° C. getrocknet.

Substanz und empirische Formel	Lösungsmittel	Methode	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht aus der empirischen Formel berechnet
Colchicein $C_{21}H_{23}NO_6$	Äthylenbromid	kryoskopisch	631—680	385
		ebulioskopisch	368—374	
	Eisessig	kryoskopisch	340—397	
		ebulioskopisch	306—318	
Trimethylcolchicinsäure $C_{19}H_{21}NO_5$	Eisessig	ebulioskopisch	427—468	343
	Aceton	ebulioskopisch	324—328	

Unsere Beobachtungen ergeben somit, daß das Colchicin in Eisessiglösung innerhalb weiter Temperaturgrenzen, in Äthylenbromidlösung beim Siedepunkte des Lösungsmittels als $C_{22}H_{25}NO_6$ existiert, daß es jedoch auch — in wässeriger Lösung und in Äthylenbromid gelöst bei niedrigerer Temperatur — in komplexen Molekülen $(C_{22}H_{25}NO_6)_2$, vielleicht auch $(C_{22}H_{25}NO_6)_3$ auftritt. Abgesehen davon, daß eine derartige Assoziation selbst in Wasser stattfindet, welches sonst als dissoziierendes Lösungsmittel wirkt, steht diese Eigenschaft des Colchicins im Einklange mit Feststellungen von Auwers[1] über die Assoziationsfähigkeit der Acylderivate primärer organischer Basen, welchen das Colchicin vermöge der in ihm vorhandenen Gruppe $-NH.CO.CH_3$ (nach Auwers umlagerbar zu $-N=COH.CH_3$) beizuzählen ist. Die gleiche Neigung, Komplexmoleküle zu bilden, finden wir auch beim Colchicein (Acetotrimethylcolchicinsäure) innerhalb eines geeigneten Lösungsmittels, Äthylenbromid bei gewöhnlicher Temperatur. Auch bei der Trimethylcolchicinsäure erhielten wir aus der Siedepunkterhöhung ihrer Eisessiglösung abnorm hohe Werte

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, *15* (1899), p. 49.

für deren Molekulargröße, obwohl diese Verbindung an Stelle der Gruppe $—NH.CO.CH_3$ den NH_2-Rest enthält.

Daß die wässerige Colchicinlösung in manchen ihrer Eigenschaften an Kolloidlösungen erinnert, ohne eine solche in jeder Beziehung zu sein, möchten wir durch die von uns nachgewiesene Existenz größerer Molekülkomplexe innerhalb dieser Lösung erklären.[1]

---

[1] Es lag nahe, bezüglich der abnormen Rolle, die hier das Wasser — sonst als Lösungsmittel hervorragend dissoziierend wirkend — spielt, nach analogen Fällen zu suchen. Nachdem jedoch eine die Existenz von komplexen Gallussäuremolekülen in wässeriger Lösung betreffende Angabe von Paterno' (Zeitschr. f. physikal. Chemie IV [1889], p. 457), durch A. Sabanejew (ibid. VI [1890], 88) u. W. Ostwald (ibid. VII [1891], 428) als irrig erwiesen worden ist, sind wir einem derartigen Analogon nicht begegnet.

Über einige bromhaltige Abkömmlinge des Colchicins

von

S. Zeisel und **K.** Ritter v. **Stockert.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1913.)

Dibromcolchicin. Colchicin in etwa einprozentiger wässriger Lösung wurde mit Bromwasser versetzt, bis eine anfänglich vorübergehende Ausscheidung bestehen blieb und sich nicht weiter vermehrte. Der Überschuß des Halogens (oder auch lose gebundenes Brom) wurde durch Zusatz von schwefliger Säure beseitigt, der dichte amorphe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf einer Tonplatte bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Dabei hellte sich die ursprünglich ockergelbe Farbe des Produktes gegen Schwefelgelb hin auf. Ausbeute an lufttrockenem Produkt: 100 % vom Gewichte des Colchicins.

Zu den Analysen dienten Präparate, welche wegen ihrer amorphen Beschaffenheit und anscheinenden Zersetzlichkeit keine weitere Reinigung erfuhren und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurden. Die Produkte verschiedener Darstellung sind in der nachfolgenden Zusammenstellung durch römische Ziffern unterschieden. Die Verbrennungen wurden mit gekörntem Bleichromat in offenem Rohre mit vorgelegtem Bleidioxyd und Silberquarz ausgeführt.

I*a*) 0·4280 *g* Substanz ergaben 0·1553 *g* H_2O und 0·7474 *g* CO_2.
I*b*) 0·2303 *g* » » 0·1424 *g* AgBr.

II*a*) 0·2908 *g* Substanz ergaben 0·1030 *g* H_2O und 0·4974 *g* CO_2.
II*b*) 0·1055 *g* » » 0·0706 *g* AgBr.
III 0·1564 *g* » » 0·1004 *g* AgBr.
IV*a*) 0·2124 *g* » » 0·0955 *g* H_2O und 0·3720 *g* CO_2.
IV*b*) 0·1606 *g* » » 0·0960 *g* AgBr.

Somit in 100 Teilen:

	Gefunden							Berechnet für
	I*a*)	I*b*)	II*a*)	II*b*)	III	IV*a*)	IV*b*)	$C_{22}H_{23}Br_2NO_6$
C	47·62	—	46·67	—	—	47·77	—	47·39
H	4·04	—	3·86	—	—	5·02	—	4·16
Br	—	26·31	—	28·44	27·30	—	25·47	28·70

Das Produkt hatte demnach im wesentlichen die Zusammensetzung eines Dibromcolchicins. Die Annahme, daß ein Bromadditionsprodukt $C_{22}H_{25}Br_2NO_6$ vorgelegen sei, scheint uns aus einem später zu erörternden Grunde nicht zulässig.

Die Substanz schmolz in offener Kapillare unter Nachdunkeln zwischen 146 und 150° C. In geschlossener Kapillare trat bei etwa 110° Schwärzung und bis 125° C. vollständige Verflüssigung ein.

Als wir an Stelle eines Überschusses von Brom die für die Bildung des Dibromids berechnete Halogenmenge verwendeten, erhielten wir eine der oben beschriebenen Bromverbindung äußerlich ähnliche, jedoch bromärmere Substanz, deren Zusammensetzung auf ein Gemenge von Di- und Monobromid hinwies.

0·3522 *g* vakuumtrockene Substanz ergaben 0·1800 *g* AgBr.
0·3570 *g* » » » 0·1430 *g* H_2O und 0·6502 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{22}H_{23}Br_2NO_6$	$C_{22}H_{24}BrNO_6$
C	49·66	47·39	55·21
H	4·48	4·16	5·06
Br	21·69	28·70	16·72

Monobromcolchicin. Um die Existenz eines Monobromcolchicins sicherzustellen, wurden 4 *g* Colchicin in wässriger Lösung mit der für die Monobromierung berechneten Menge Brom in Form von gesättigtem Bromwasser versetzt, der entstandene Niederschlag in der beim Dibromcolchicin beschriebenen Weise behandelt und schließlich nach dem Trocknen in Methylalkohol gelöst. Nach eintägigem Stehen dieser Lösung bei mäßiger Winterkälte in einem mit Filtrierpapier bedeckten Becherglase hatten sich hellgelbe Krystallblättchen abgeschieden, welche abgesaugt und im Vakuum getrocknet der Analyse unterworfen wurden. Die analytischen Werte sind weiter unten sub I aufgeführt. Die Mutterlauge schied bei weiterem Stehenlassen eine zweite mehr körnig-krystallinische Fraktion ab, deren Analyse sub II folgt. Eine dritte Fraktion enthielt neben Krystallen viel amorphe Substanz. Die Krystallblättchen schmolzen in offener Kapillare scharf bei 151·3° (korrigiert), die körnigen Krystalle scharf bei 151·5°, der Mischschmelzpunkt beider Fraktionen lag bei 151·5° C. Auch das Verhalten beim Schmelzen in geschlossener Kapillare war das Gleiche: Erweichen zwischen 117 bis 120° und Verflüssigung zwischen 133 bis 135° C. Es lag somit trotz des verschiedenen Habitus der Krystallisationen in beiden Fraktionen dieselbe Substanz vor, und zwar wie die nachstehenden Analysen zeigen, Monobromcolchicin mit einem Molekül Krystall-Methylalkohol. Zur Analyse wurden die Präparate zwischen Papier abgepreßt und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

I*a*) 0·2283 *g* Substanz ergaben 0·1017 *g* H_2O und 0·4366 *g* CO_2.
I*b*) 0·1550 *g* » » 0·0581 *g* AgBr.
II*a*) 0·2203 *g* » » 0·0998 *g* H_2O und 0·4348 *g* CO_2.
II*b*) 0·2443 *g* » » 0·0908 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{22}H_{24}BrNO_6$	Berechnet für $C_{22}H_{24}BrNO_6 + CH_3OH$
	I*a*)	I*b*)	II*a*)	II*b*)		
C	52·15	—	53·83	—	55·21	53·97
H	4·98	—	5·07	—	5·06	5·53
Br	—	15·95	—	15·82	16·72	15·66

Die Ausbeute an Monobromcolchicin blieb hinter der zu erwartenden weit zurück, offenbar infolge der Löslichkeit des Produktes in Wasser. Dementsprechend wurde durch Zusatz von überschüssigem Bromwasser zum wässrigen Filtrate des rohen Monobromcolchicins eine reichliche Füllung des bereits beschriebenen Dibromcolchicins erhalten.

Die der Entstehung des Dibromids vorangehende Bildung des Monobromproduktes gestattet den Schluß, daß jenes nicht ein Additions- sondern ein Substitutionsderivat des Colchicins ist. Durch die bloße Analyse wäre dies nicht festzustellen gewesen.

Tribromcolchicin. Bei Anwendung von wässriger Colchicinlösung konnte die Bromierung über den Eintritt von zwei Bromatomen nicht hinausgetrieben werden, weil sich das Dibromid infolge seiner geringen Löslichkeit in Wasser der weiteren Einwirkung des Broms durch Ausscheidung entzieht. Wird jedoch die Bromierung in einer homogen bleibenden Lösung, z. B. in methylalkoholischer, durchgeführt, so gelangt man bei Anwendung eines selbst sehr großen Überschusses von Brom zum Tribromcolchicin und damit zur Grenze der Bromierbarkeit des Colchicins bei gewöhnlicher Temperatur.

3 *g* Colchicin, in Holzgeist gelöst, wurden mit einer methylalkoholischen Bromlösung versetzt und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur im Dunklen stehen gelassen. Zum Farbenvergleiche wurde eine verdünnte Lösung von Brom in Methylalkohol danebengestellt. Nach eingetretener Entfärbung der Colchicinlösung wurde mit dem zeitweiligen Zusatz von Bromsolution fortgefahren bis zum Verbrauche von 8 Atomgewichten Brom für 1 Molekulargewicht Colchicin. Obwohl auch nach dem letzten Bromzusatz noch Aufhellung der Reaktionsflüssigkeit eintrat, wurde doch das entstandene Produkt durch Zugabe von Wasser ausgefüllt und analog dem Dibromid behandelt. Beim Trocknen im Vakuum nahm die Substanz vorübergehend einen deutlichen Vanillegeruch an. Sie schmolz in offener Kapillare scharf bei 131°, in geschlossener zwischen 118 und 122° C. Die Zusammensetzung der Substanz stimmte gut zur Formel des Tribromcolchicins $C_{22}H_{22}Br_3NO_6$.

a) 0·2873 *g* Substanz ergaben 0·0901 *g* H_2O und 0·4308 *g* CO_2.
b) 0·1400 *g* » » 0·1256 *g* AgBr.
c) 0·1464 *g* » » bei der Methoxylbestimmung 0·2263 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	a)	*b)*	*c)*	$C_{18}H_{10}(OCH_3)_4Br_3O_2$
C	40·90	—	—	41·50
H	3·51	—	—	3·49
Br	—	38·16	—	37·70
OCH_3	—	—	20·43	19·52

Das Monobrom- und Dibromcolchicin enthalten das Brom in fester Bindung, derart, daß beim Erhitzen dieser Verbindungen mit einer Lösung von Alkali in Methylalkohol ein relativ kleiner, je nach den Versuchsbedingungen wechselnder Anteil des Halogens abgespalten wird. Aus dem Tribromcolchicin hingegen wird etwa ein Atom Brom leicht durch die Wirkung des Alkali eliminiert. Dies geht aus den nachstehend beschriebenen Versuchen hervor.

Einwirkung von methylalkoholischem Natriumhydroxyd auf Monobromcolchicin im geschlossenen Rohre. 0·4415 *g* Monobromcolchicin wurden in etwa 10 cm^3 Methylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 0·24 *g* Natrium in 10 cm^3 90prozentigen Holzgeist versetzt und im zugeschmolzenen Glasrohre durch vier Stunden auf 100° C. erhitzt. Der etwas dunkler gewordene Rohrinhalt wurde unter Vermeidung von Verlusten bis auf ein Drittel seines Volumens abdestilliert, mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und von dem erst nach dem Zusatze der Säure ausgeschiedenen Niederschlage abfiltriert. Das auf 250 cm^3 gebrachte Filtrat wurde erschöpfend mit Chloroform ausgeschüttelt und hierauf in 200 cm^3 der wässrigen Lösung das Bromion mittelst Silbernitrat bestimmt. Es wurden 0·0207 *g* AgBr, aufs Ganze umgerechnet 0·0259 *g*, erhalten entsprechend 0·0110 *g* Bromion oder sehr nahe 15% des im Bromcolchicin enthaltenen Broms.

Einwirkung von methylalkoholischem Natriumhydroxyd auf Dibromcolchicin in geschlossenem Rohre. Der Versuch wurde in derselben Weise durchgeführt wie der vorhergehende. 0·365 *g* Dibromcolchicin lieferten insgesamt 0·0643 *g* AgBr entsprechend 0·0273 *g* Bromion oder etwa 27% des im Dibromid vorhandenen Broms.

Einwirkung von methylalkoholischem Kaliumhydroxyd auf Dibromcolchicin im offenen Gefäße. 0·8 *g* Dibromcolchicin wurden in 50 cm^3 90prozentigem Methylalkohol gelöst, das $3^1/_2$fache der dem gebundenen Brom äquivalenten Menge an Kaliumhydroxyd zugeführt und zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die etwas dunkler gewordene Lösung wurde durch Destillation aus dem Wasserbad so weit als möglich vom Methylalkohol befreit. Der Destillationsrückstand löste sich klar in Wasser, worauf er mit verdünnter Salpetersäure eine amorphe graugelbe Ausscheidung lieferte. Diese wurde nach der bekannten Behandlung vakuumtrocken zur Analyse gebracht. Die Substanz zeigte, grob angenähert, die Zusammensetzung eines Dibromcolchiceïns $C_{21}H_{21}Br_2NO_6$.

a) 0·2116 *g* Substanz ergaben 0·0822 *g* H_2O und 0·3833 *g* CO_2.
b) 0·1132 *g* Substanz ergaben 0·0685 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{21}Br_2NO_6$
	a)	*b)*	
C	49·40	—	46·40
H	4·29	—	3·87
Br.....	—	25·74	29·44

Der Bromgehalt der ursprünglichen Substanz — zirka 29% — hatte bloß um etwa den zehnten Teil seines Betrages abgenommen, während er bei bloßer Verseifung des Dibromcolchicins zu Dibromcolchicein um einen geringen Betrag hätte zunehmen müssen. Man darf vermuten, daß neben der Verseifung in zurücktretendem Umfange die Bildung einer bromärmeren Verbindung $C_{21}H_{21}Br(OH)NO_6$ oder $C_{21}H_{20}BrNO_6$ statt-

gefunden hat, welche dem analysierten Präparat beigemengt war. Außerdem ist auch die Entstehung untergeordneter Mengen entacetylierter Abkömmlinge des Colchiceins nicht ausgeschlossen.

Das unreine Dibromcolchicein schmolz in offener Kapillare unscharf bei 139° C.

Einwirkung von methylalkoholischem Natriumhydroxyd auf Tribromcolchicin in geschlossenem Rohre. Die Operation wurde ausgeführt, wie beim Dibromcolchicin beschrieben worden ist. 1·401 *g* Tribromcolchicin lieferten nach Erhitzen mit einer Lösung von 0·38 *g* Natrium in 90prozentigem Methylalkohol usw., insgesamt 0·4155 *g* AgBr entsprechend 0·1768 *g* Bromion, d. i. 33·4% jenes Broms, welches im verwendeten Tribromcolchicin gebunden war.

Einwirkung von methylalkoholischem Kaliumhydroxyd auf Tribromcolchicin in offenem Gefäße. Die Durchführung des Versuches erfolgte analog dem korrespondierenden beim Dibromcolchicin. Auch hier wurde ein in wässrigem Kali lösliches Produkt gewonnen, welches nach seiner Ausfällung usw. einen Bromgehalt von 30·18% aufwies, gegenüber 38·16% Brom im Ausgangsmaterial. Dem Bromgehalte und der Entstehungsweise nach könnte hier ein Dehydrodibromcolchicein $C_{21}H_{19}Br_2NO_6$ vorliegen, dessen Bromgehalt 29·52% betragen sollte. Diese Vermutung müßte durch eine eingehendere Untersuchung des Produktes geprüft werden, als uns möglich gewesen ist.

Tribromcolchicein. 2 *g* Colchicein wurden in ungefähr 50 cm^3 ziemlich konzentrierter Essigsäure gelöst und mit einem Überschusse von Brom in Form einer 50prozentigen Lösung in Essigsäure gleicher Konzentration versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die entstandene Bromverbindung in derselben Weise isoliert und das schwefelgelbe Produkt für die Analyse vorbereitet wie das Tribromcolchicin. Sie erwies sich als Tribromcolchicein mit einem Molekül Wasser $C_{21}H_{20}Br_3NO_6 + H_2O$.

a) 0·2704 *g* Substanz ergaben 0·0861 *g* H_2O und 0·3894 *g* CO_2.
b) 0·2825 *g* » » 0·0949 *g* H_2O und 0·4098 *g* CO_2.
c) 0·1800 *g* » » 0·1553 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	a)	*b)*	*c)*	$C_{21}H_{20}Br_3NO_6$	$C_{21}H_{20}Br_3NO_6 + H_2O$
C ..	39·27	39·56	—	40·52	39·37
H ..	3·56	3·76	—	3·24	3·47
Br..	—	—	36·70	38·55	37·45

Einwirkung von Kalilauge auf Tribromcolchicein im offenen Gefäß. 0·6 *g* Tribromcolchicein wurden mit einer Lösung von 0·15 *g* Kaliumhydroxyd durch eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Füllung in üblicher Weise zur Analyse gebracht.

0·0734 *g* Substanz ergaben 0·525 *g* AgBr. In 100 Teilen waren somit 30·42 Teile Brom enthalten.

Dem Bromgehalte nach könnte das Produkt mit jenem identisch sein, welches aus der Behandlung des Tribromcolchicins mit Kali hervorgegangen ist.

Tribromtrimethylcolchicinsäure. 0·9 *g* Trimethylcolchicinsäure wurden in essigsaurer Lösung bromiert, der Überschuß des Broms mittelst schwefeliger Säure entfernt und der grüngelbliche Niederschlag durch Lösung in Methylalkohol und Wiederausfüllung gereinigt.

a) 0·0776 *g* dieses Produktes, vakuumtrocken, ergaben 0·0734 *g* AgBr.
b) 0·01638 *g* dieses Produktes, vakuumtrocken, ergaben 0·0622 *g* H_2O und 0·2502 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	a)	*b)*	$C_{19}H_{18}Br_3NO_5$
C	—	41·63	39·31
H	—	4·21	3·07
Br.....	40·24	—	41·34

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß im wesentlichen Tribromtrimethylcolchicinsäure gemengt mit einer nicht großen Menge einer bromärmeren Verbindung vorgelegen ist.

Da die Untersuchung des gebromten Colchicins und seiner Derivate von anderer Seite in Angriff genommen wurde, möchten wir uns in eine weitergehende Diskussion unserer Beobachtungen nicht einlassen, zumal unsere Versuche vielfach lückenhaft geblieben sind. Nur möchten wir als ein greifbares Ergebnis unserer Arbeit hervorheben, daß wir feststellen konnten, daß bloß 3 Wasserstoffatome des Colchicins besonders leicht — ähnlich wie in aromatischen Verbindungen — durch Brom substituiert werden und daß eines der eingetretenen 3 Bromatome loser gebunden erscheint als die beiden andern. Letztere haben sich ähnlich schwer umsetzbar gezeigt, wie in der Regel das in die cyklischen Systeme von Benzolabkömmlingen eingetretene Halogen.

Katalytische Studien. V.

Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung. I

von

E. Abel.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Ein Fall der Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung scheint meines Wissens bisher nicht aufgezeigt oder wenigstens nicht ausführlicher bearbeitet worden zu sein,[1] so daß die Eigenschaft der Enzyme und Fermente, durch Erhitzung »abzusterben«, in dem Verhalten molekular-(ion-)disperser, anorganischer Katalysatoren noch keine durchsichtige Analogie gefunden

[1] Die von J. Brode (Zeitschr. f. physik. Chemie, *37* (1901), 257) erwähnte zeitliche Verminderung der katalytischen Wirksamkeit von Fe bei der Reaktion zwischen H_2O_2 und HJ in Gegenwart von Essigsäure oder Oxalsäure, die ihrem Bruttoverhalten nach wohl in diese Erscheinungsgruppe zu zählen ist, tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und ist überdies ein sehr komplexes Phänomen (vgl. Manchot und Wilhelms, Ber. der Deutschen chem. Ges., *34* (1901), 2479), das kinetisch noch nicht eingehender untersucht ist. Auch bei der Cyanionenkatalyse der Benzoinsynthese (Bredig und Stern, Zeitschr. f. physik. Chemie, *50* (1905) 513) und der H·-Ionen-Katalyse des Diazoessigesters (Bredig und Ripley, Ber. der Deutschen chem. Ges., *40* (1907), 4015) tritt unter gewissen Verhältnissen bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine allmähliche Abnahme der »Aktivität« des Katalysators ein. Einige Andeutungen in dieser Richtung finden sich auch in der Untersuchung von Titoff, Zeitschr. f. physik. Chem., *45* (1903) 641; vgl. auch Spitalsky, Zeitschr. f. anorg. Chem., *56* (1908), 72.

haben dürfte. Diese Eigenschaft der Enzyme wird bekanntlich in der Hauptsache auf zwei verschiedene Ursachen zurückgeführt[1], auf Zustandsänderung des kolloiden Katalysators oder auf durch Temperatursteigerung beförderte Reaktion desselben mit den Komponenten[2] der Hauptreaktion, dem »Substrate«. In ersterer Hinsicht haben insbesondere die wohlbekannten Arbeiten Bredigs und seiner Schule an den kolloiden »anorganischen Fermenten« vielfache Analogien aufgedeckt[3]; die zweitgenannte Möglichkeit, durch Erhitzung inaktiv zu werden, ist offenbar nicht an die kolloide Natur des Katalysators gebunden[4], und es war daher von Interesse, die gleiche Erscheinung bei einer einfachen anorganischen Ionenreaktion aufzufinden und an derselben die Dynamik der Hitzeunbeständigkeit des in Ionenform zugesetzten Katalysators experimentell und theoretisch zu ermitteln. Zu dem gesuchten Falle gelangte ich durch die nachfolgenden Überlegungen.

Schon vor Jahren hatte ich gelegentlich einer Untersuchung[5] über das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles beobachtet, daß Cuprosalze durch H_2O_2 leicht zu Cuprisalzen oxydiert werden; auf der anderen Seite zeigt die bekannte quantitative Bestimmungsmethode von Kupfer mittels Thiosulfats, daß Cuprisalze durch Thiosulfat unter Bildung von Tetrathionat[6] zu Cuprosalzen reduziert werden. Zusammengehalten mit der von mir schon mehrfach als Grundlage für katalytische Studien herangezogenen Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat

---

[1] Siehe insbesondere G. Bredig, Ergebnisse d. Physiol., *1* (1902), 134. und G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie, *18* (1895), 426; vgl. auch Tammann, Zeitschr. f. physiol. Chemie, *16* (1892), 271; Duclaux, Traité de Microbiologie II, 1899; Euler, Allgem. Chemie der Enzyme, Wiesbaden, Bergmann, 1910.

[2] Vornehmlich mit den Reaktionsprodukten.

[3] Vgl. in erster Linie C. Ernst, Zeitschr. f. physik. Chemie, *37*, (1901), 448.

[4] Die kolloide Beschaffenheit des Katalysators wird allerdings diese Möglichkeit begünstigen (vgl. z. B. Mc. Intosh, Journal of physic. Chemie, *6* (1902), 15), da auch »physikalische« Reaktionen (Adsorption u. dgl.) in Betracht kommen können.

[5] E. Abel, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *26* (1901), 362.

[6] Vgl. auch die nachfolgende Abhandlung.

durch Wasserstoffsuperoxyd[1] stand daher zunächst zu erwarten, daß die letztere Reaktion auf dem Wege der genannten Zwischenreaktionen durch Cu··-Jonen katalysiert würde. Des weiteren war ein sehr erheblicher und den üblichen Gesetzmäßigkeiten offenbar entgegengesetzter Einfluß der Temperatur auf diese Katalyse vorauszusehen. Denn die zweite der vermuteten Zwischenreaktionen verläuft bekanntlich nur in der Kälte homogen, während sie in der Hitze heterogen wird unter Bildung von schwer löslichem Cu_2S; unter der Voraussetzung, daß die so konstruierte Zwischenreaktionskatalyse bereits bei sehr geringer Katalysator- (Cu··-) Konzentration meßbar würde, konnte diese Heterogenität kaum sichtliche Beträge erreichen[2], wohl aber mußte hierdurch die katalytische Beschleunigung infolge der durch die Ausfällung bedingten, weitgehenden Verminderung der wirksamen Katalysatorkonzentration wesentlich zurückgehen[3]. Somit war zu erwarten, daß die Cu··-Ionen-Katalyse der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion einen den Ferment- und Enzymreaktionen ganz analogen Temperatureinfluß aufweise, der sich bekanntlich als Bruttoerscheinung in der Existenz eines Temperaturoptimums kundgibt, und der auf einer durch Temperaturerhöhung bedingten Inaktivierung des Katalysators beruht. Gegenstand der vorliegenden Notiz, die in der unmittelbar sich anschließenden und in einer späteren Mitteilung ihre Fortsetzung findet, sei — losgelöst von jeder Theorie — lediglich die Anführung der diese Schlußfolgerungen bestätigenden, experimentellen Tatsachen. Diese finden sich in

---

[1] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Kl.; *116*, Abt. IIb, 1145; *121*, Abt. IIb, 1205, 1383; *122*, Abt. IIb, 207.

[2] Dies wird um so mehr der Fall sein, als Kupfersulfür bekanntlich starke Neigung hat, kolloid gelöst zu bleiben, wiewohl speziell durch Thiosulfat gefälltes Sulfür dieses Bestreben noch relativ am wenigsten äußert. Bei verhältnismäßig größeren Katalysatorkonzentrationen zeigte sich denn auch nach dem Erhitzen der Lösungen eine ganz schwach bläuliche Fluoreszenz, die sich über die von der unvermeidlichen, geringfügigen Schwefelausscheidung aus Thiosulfat herrührenden Fluoreszenz superponiert und am besten durch Vergleichsversuche im durchfallenden Licht sichtbar wird.

[3] Vorausgesetzt, daß Cu_2S an sich nicht als »Sauerstoffüberträger« wirkt, was, wie die Versuche lehren, nicht der Fall ist.

den nachfolgenden Tabellen (t in Minuten, x Abnahme von Thiosulfat) und den dazugehörigen Kurvenzeichnungen zusammengefaßt.

In Tabelle 1 (Fig. 1) zeigt Versuch I, verglichen mit dem den normalen Reaktionsgang bei etwa gleichen Ausgangskonzentrationen darstellenden Verlaufe II, daß die H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion in der Tat durch $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen (zugefügt in Form von krist. $CuSO_4.5H_2O$) stark katalysiert wird, indem beispielsweise bei Gegenwart von $4.10^{-5}\,Cu^{\cdot\cdot}$ (=2·5 *mg* Cu im Liter)

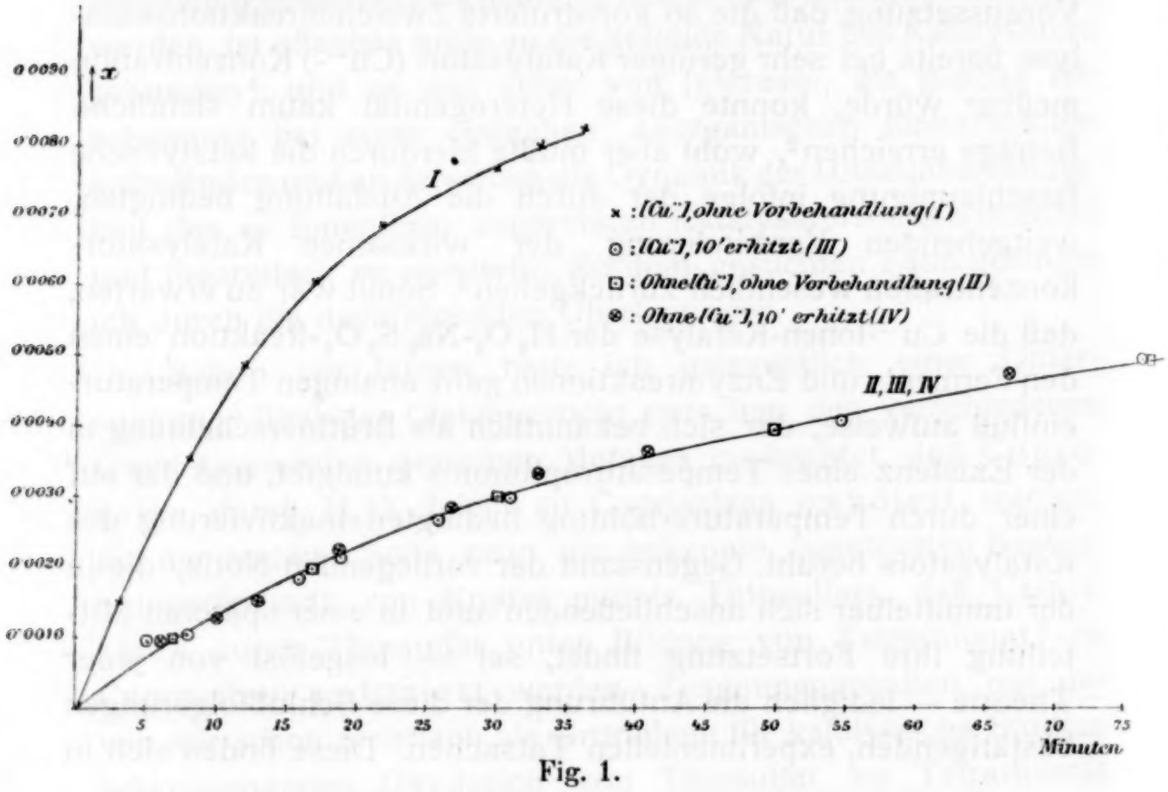


Fig. 1.

der Umsatz nach 20 Minuten auf das Dreifache gestiegen ist. Versuch III aber beweist, daß auch die weitere Annahme der Inaktivierung dieses Katalysators durch Temperatursteigerung zutreffend ist. Um den Inaktivierungsvorgang von der Hauptreaktion zu trennen und gleichzeitig die an demselben beteiligten Reaktionskomponenten festzustellen, wurde bei den hier mitgeteilten Versuchen die partielle, beziehungsweise totale Inaktivierung in einer Vorbehandlung vollzogen, die im vorliegenden Falle darin bestand, daß vor Reaktionsbeginn das »Substrat« mit Ausschluß von Wasserstoffsuperoxyd, also Thiosulfat, Essigsäure und der Katalysator in, der nachfolgenden

Tabelle 1.

H_2O_2 = rund 0·01
$Na_2S_2O_3$ = rund 0·01
CH_3COOH = rund 0·01

	I		II			III				IV			
[Cu··]	4.10^{-5}		—			4.10^{-5}				—			
Vorbehandlung	—		—			$Na_2S_2O_3 + CH_3COOH + Cu^{··}$ 10' auf 98° C. erhitzt				$Na_2S_2O_3 + CH_3COOH$ 10' auf 98° C. erhitzt			
Anfangskonzentrationen	t	x	Anfangskonzentrationen	t	x*	Anfangskonzentrationen[1]	t[1]	x	k	Anfangskonzentrationen[1]	t[1]	x	k
H_2O_2 = 0·01032 $Na_2S_2O_3$ = 0·00984 CH_3COOH = 0·01	3	0·00152	H_2O_2 = 0·01034 $Na_2S_2O_3$ = 0·00875 CH_3COOH = 0·01	6·9	0·00100	H_2O_2 = 0·01034 $Na_2S_2O_3$ = 0·00875 CH_3COOH = rund 0·01	5	0·00096	(2·35)	H_2O_2 = 0·01096 $Na_2S_2O_3$ = 0·00892 CH_3COOH = rund 0·01	6	0·00096	1·81
	7[2]	0·0031					8	0·00102	1·58		10	0·00132	1·55
	8	0·00356					16	0·00184	1·58		13	0·00152	1·42
	12	0·00486					19	0·00222	1·68		19	0·00228	1·60
	17	0·00612		17	0·00200		26	0·00274	1·64		27	0·00284	1·47
	22	0·00692					31	0·00300	1·56		33	0·00332	1·55
	30	0·00776		30·3	0·00300		55	0·00414	1·48		41	0·00364	1·44
	33	0·00804					77	0·00502	1·55		67	0·00484	1·46
	36	0·00832									84	0·00566	1·64
				50	0·00400						132	0·00632	(1·38)
				77·3	0·00500								

[1] Gezählt von der ersten Minute nach Reaktionsbeginn.

[2] Interpoliert.

* Berechnet nach der Geschwindigkeitsgleichung $t = \frac{2 \cdot 3}{1 \cdot 53\,(a-b)} \log \frac{(a-x)\,b}{(b-x)\,a}$.

Hauptreaktion entsprechenden Mengen und annähernden Konzentrationen[1] während 10 Minuten im Wasserbade auf 97 bis 98° C. unter stetem Ersatz des verdunstenden Wassers erhitzt wurde[2]; die Hauptreaktion selbst wurde erst nach beendeter Erhitzungsdauer und jäher Abkühlung auf 25° C. durch H_2O_2-Zusatz in Gang gesetzt. (Versuch III.) Der aus der Geschwindigkeitskonstante sowie insbesonders auch aus der betreffenden Kurve in Fig. 1 ersichtliche, völlig normale, d. h. unkatalysierte Verlauf in dem so vorbehandelten Reaktionsgemisch lehrt, daß

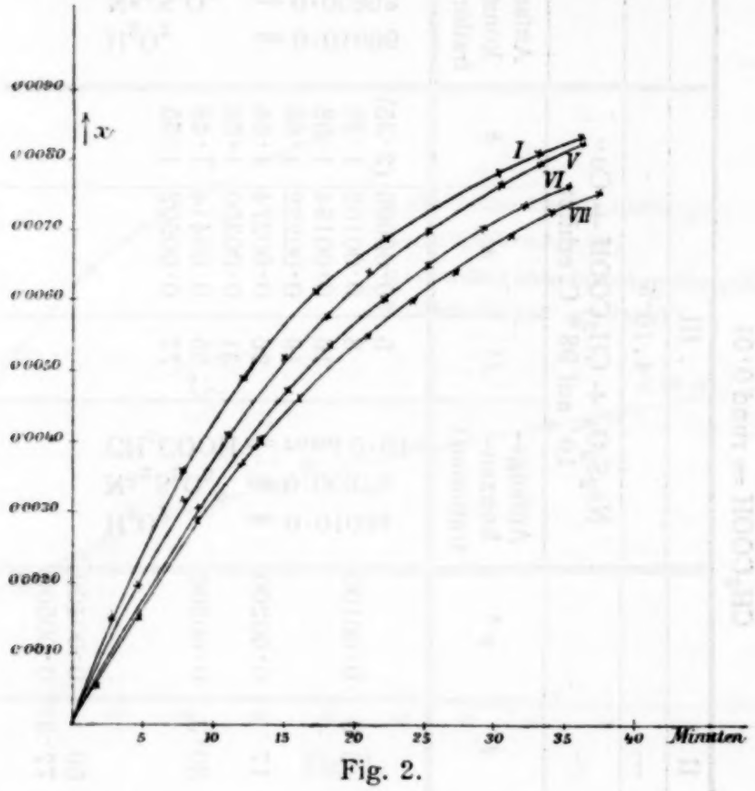


Fig. 2.

der Katalysator unter den genannten Umständen durch die Erhitzung vollkommen vernichtet wurde; gleichzeitig erkennt man, was auch noch durch spezielle Vergleichsversuche[3] erhärtet wurde, daß die Inaktivierungsreaktion, wie ver-

[1] Das Reaktionsvolum wurde so gewählt, daß der spätere Zusatz von H_2O_2 dasselbe nicht wesentlich vergrößerte.

[2] Die einzelnen Komponenten wurden in geeigneten Verdünnungen vorerst vorgewärmt; die Zeitdauer der Erhitzung ist vom Momente der Vermischung an gerechnet.

[3] Bei diesen wurde die Vorbehandlung durch Erhitzung des Katalysators mit Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt und die Hauptreaktion durch Zugabe von Thiosulfat in Gang gesetzt.

mutet, an die Gegenwart von Thiosulfat geknüpft ist. Daß schließlich diese beschleunigunghemmende Wirkung der Erhitzung auf eine Veränderung des Katalysators und nicht etwa auf eine irgend erhebliche Zersetzung von Thiosulfat zurückzuführen ist, beweist Versuch IV, bei welchem, wie auch zu erwarten stand, die in gleicher Weise, aber ohne $Cu^{\cdot\cdot}$-Zusatz durchgeführte Vorbehandlung auf den nachherigen Reaktionsgang gänzlich einflußlos blieb[1].

Tabelle 2.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01028$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00968$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01$
$[Cu^{\cdot\cdot}] = 4.10^{-5}$

V		VI		VII	
Vorbehandlung: $Na_2S_2O_3 + Cu^{\cdot\cdot}$ auf 98° C. erhitzt während					
10'		30'		60'	
t	x	t	x	t	x
5	0·00194	5	0·00156	5	0·00154
8	0·00314	9	0·00308	9	0·00288
11	0·00402	13	0·00396	12	0·00364
15	0·00514	15	0·00470	16	0·00460
18	0·00574	18	0·00532	21	0·00552
21	0·00636	22	0·00600	24	0·00600
25	0·00696	25	0·00650	27	0·00644
30	0·00760	29	0·00704	31	0·00696
33	0·00792	32	0·00734	34	0·00732
36	0·00808	35	0·00762	37	0·00758

[1] In der graphischen Darstellung (Fig. 1) wird die Identität von II, III und IV besonders deutlich.

Unerwarteterweise wird die Inaktivierung durch die Gegenwart von CH_3COOH ($H^{\cdot}$-Ionen) in hohem Grade beeinflußt, so daß sie an diese fast geknüpft zu sein scheint; jedenfalls verläuft sie unter sonst ganz gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Essigsäure während der Erhitzung ganz außerordentlich viel langsamer und bisweilen auch nicht in ganz reproduzierbarer Weise; der letztere Umstand ist offenbar auf gelegentlich durch Erwärmung erfolgende, unkontrollierbare, spurenweise Zersetzung von Thiosulfat unter Säurebildung zurückzuführen.

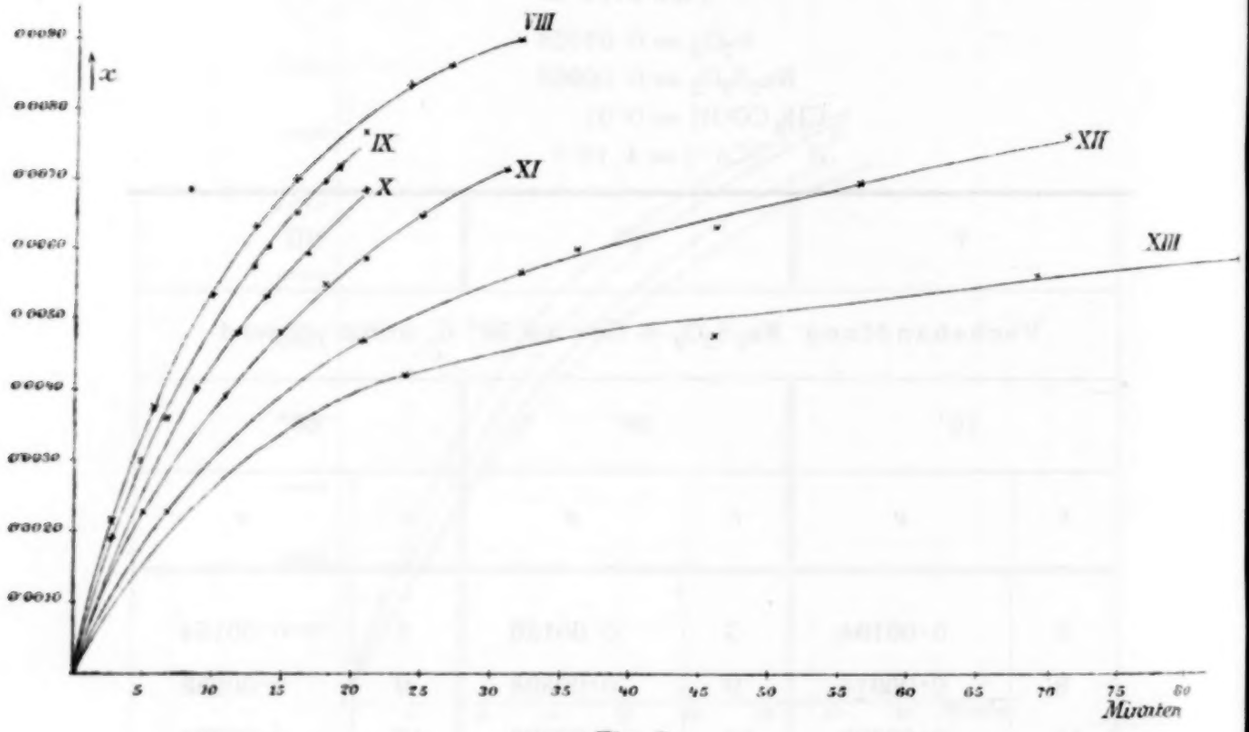


Fig. 3.

Dieser Einfluß der Säure auf die Inaktivierungsreaktion wird durch Tabelle 2 (Fig. 2[1]) illustriert; diese zeigt in Versuch V, daß die genau gleiche Vorbehandlung wie bei III, aber unter Ausschluß von CH_3COOH, die Katalyse nur unwesentlich schwächt, und in Versuch VI und VII, daß der Katalysator unter diesen Verhältnissen selbst gegen sehr viel längere Erhitzung resistent ist. Ausschluß oder Zurückdrängung der Säure wirkt also auf den Katalysator »schützend«.

Daß die Inaktivierung auch bei Gegenwart von Säure selbst nahe der Siedetemperatur einen verhältnismäßig langsamen,

[1] Zum Vergleich ist auch Kurve Versuch I eingetragen.

Tabelle 3.

$[Cu^{\cdot\cdot}] = 6.10^{-5}$.

VIII		IX		X		XI		XII		XIII	
$H_2O_2 = 0{\cdot}01048$ $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00986$ $CH_3COOH = 0{\cdot}01$		$H_2O_2 = 0{\cdot}01076$; $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00892$; $CH_3COOH = 0{\cdot}01$									
Ohne Vorbehandlung		Vorbehandlung: $Na_2S_2O_3 + CH_3COOH + Cu^{\cdot\cdot}$ auf 98° C. erhitzt während									
		1'		2'		4'		6'		8'	
t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x
3	0·00218	3	0·00190	7	0·00360	5	0·00230	7	0·00228	24	0·00422
6	0·00374	5	0·00302	9	0·00404	11	0·00388	21	0·00472	46	0·00480
10	0·00534	7	0·00362	12	0·00484	15	0·00480	32	0·00572	69	0·00568
13	0·00636	13	0·00574	14	0·00534	18	0·00556	36	0·00608	86	0·00604
16	0·00708	14	0·00604	17	0·00598	21	0·00590	46	0·00636	100	0·00664
21	0·00774	16	0·00656	21	0·00690	25	0·00650	56	0·00700	118	0·00688
24	0·00842	18	0·00704			31	0·00724	71	0·00776	148	0·00728
27	0·00874	19	0·00726								
32	0·00906										

zeitlich verfolgbaren Prozeß darstellt, ist aus Tabelle 3 (Fig. 3) zu ersehen; der Vernichtung des Katalysators geht also seine allmähliche Abschwächung voraus, deren Betrag ceteris paribus von der Dauer — und natürlich auch von der Höhe — der Erhitzung abhängig ist.

Schließlich mag noch eine Versuchsreihe hier Platz finden (Tabelle 4, Fig. 4), bei der unter ähnlichen Verhältnissen wie vorhin die Inaktivierung durch Erhitzen der Lösungen auf eine etwas niedrigere Temperatur (90° C.) vorgenommen wurde,

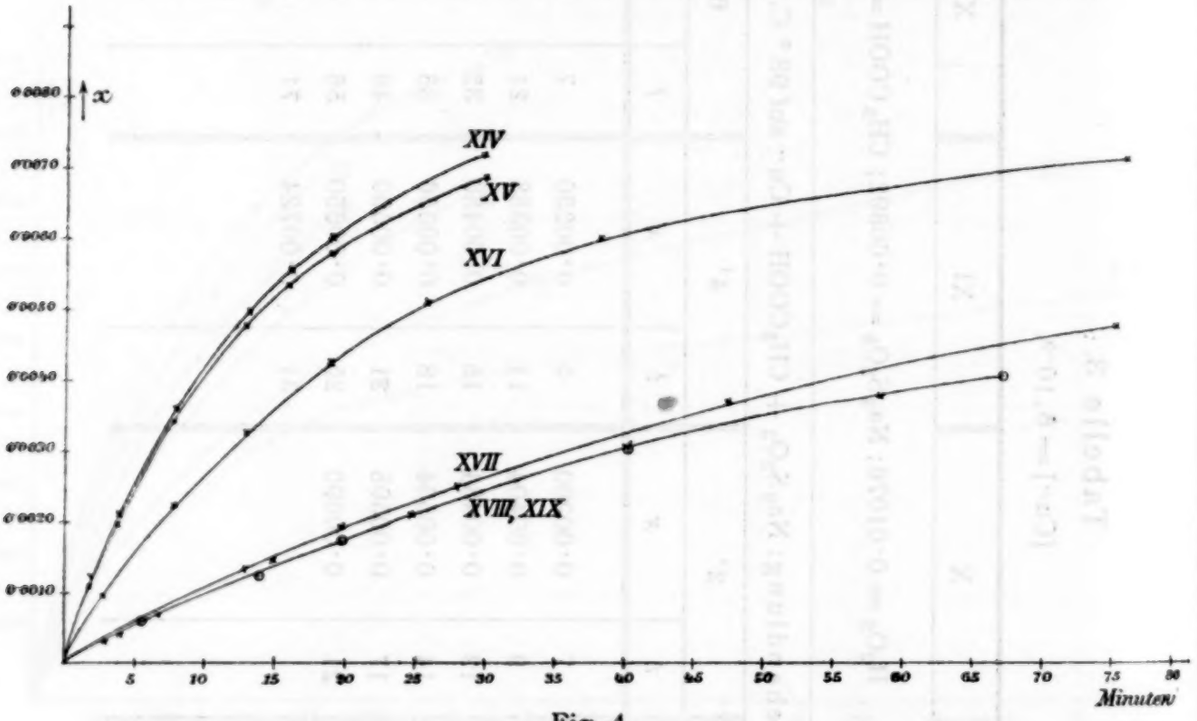


Fig. 4.

und durch die wieder einerseits das allmähliche Absterben des Katalysators bis zu seiner völligen Vernichtung, andrerseits die entscheidende Rolle der (Essig-)Säure für den Inaktivierungsvorgang illustriert wird.

Im Vorstehenden findet sich das Zahlenmaterial nur soweit angeführt, als es zur Sicherstellung der hier interessierenden Tatsachen zunächst notwendig erschien. Aus diesen ergibt sich deutlich eine gewisse — wenn auch vielleicht nur äußerliche — Analogie zu dem Verhalten von Fermenten und Enzymen, die angesichts der Ausfällung des Kupfers durch Erhitzung sogar dazu verleiten könnte, von einer Art durch Temperatursteigerung hervorgerufener, »irreversibler Koagulation« des

Tabelle 4.

H_2O_2 = rund 0·0080
$Na_2S_2O_3$ = rund 0·0090
CH_3COOH = rund 0·0090

XIV		XV		XVI		XVII		XVIII			XIX [1]		
Anfangskonzentrationen [2]	H_2O_2 = 0·00836 $Na_2S_2O_3$ = 0·00880			H_2O_2 = 0·00782 $Na_2S_2O_3$ = 0·00900		H_2O_2 = 0·00756 $Na_2S_2O_3$ = 0·00892		H_2O_2 = 0·00798 $Na_2S_2O_3$ = 0·00924			H_2O_2 = 0·00756 $Na_2S_2O_3$ = 0·00918		
[Cu··]	6.10^{-5}										—		
Vorbehandlung	—	$Na_2S_2O_3$ + Cu·· auf 90° C. erhitzt während 10'		$Na_2S_2O_3$ + Cu·· + CH_3COOH auf 90° C. erhitzt während 3'		10'		15'			$Na_2S_2O_3$ + CH_3COOH auf 90° C. erhitzt während 10'		
t [2]	x *	t	x	t	x	t	x	t	x	k	t	x	k
2	0·00113	2	0·00108	3	0·00096	4	0·00034	3	0·00026	1·21	6	0·00050	1·28
4	0·00209	4	0·00194	8	0·00220	13	0·00132	7	0·00070	1·48	14	0·00120	1·44
8	0·00361	8	0·00342	13	0·00328	20	0·00188	15	0·00142	1·54	20	0·00168	1·51
13	0·00495	13	0·00474	19	0·00426	28	0·00254	25	0·00208	1·49	40	0·00296	1·66
16	0·00558	16	0·00532	26	0·00508	47	0·00372	40	0·00304	1·60	67	0·00408	1·73
19	0·00606	19	0·00570	38	0·00598	75	0·00478	58	0·00378	1·58	126	0·00530	1·69
30	0·00720	30	0·00688	76	0·00718	132	0·00588	122	0·00522	1·50	146	0·00556	1·68
						151	0·00608	167	0·00582	1·49			

[1] In der Figur mit ⊙ bezeichnet; Kurven XVIII und XIX fallen, wie vorauszusehen, praktisch zusammen; der Katalysator ist bei XVIII bereits vernichtet.

[2] Anfangskonzentrationen und Zeiten gezählt von der ersten, bei XIV und XV von der zweiten Minute nach Reaktionsbeginn.

* Berechnet nach der in der nachfolgenden Abhandlung (M 1373 [S 663]) gegebenen Geschwindigkeitsgleichung.

molekular-(ion-)dispersen Katalysators zu sprechen. Diese Analogie tritt zutage in der Abhängigkeit der Katalyse von der »Vorgeschichte des Systems«, in dem ersichtlichen Bestand eines Temperaturoptimums, hervorgerufen durch die Übereinanderlagerung des geschwindigkeitvergrößernden und des katalysatorvernichtenden Einflusses der Temperaturerhöhung, schließlich in dem Auftreten von »Alterungserscheinungen«, die ja in nichts anderem bestehen, als in einem bei geeigneten Temperaturen sehr langsamen und daher nur in langen Zeiträumen beobachtbaren Fortschritte der Inaktivierung des Katalysators, dessen »Lebensdauer« erst bei tieferen Temperaturen praktisch unbegrenzt wird. Die Ermittlung der Reaktionskinetik in diesem letzteren Falle ist offenbar für die Kenntnis der Dynamik der Inaktivierung zunächst erforderlich, und sie bildet daher den Gegenstand der nachfolgenden Mitteilung.

Katalytische Studien. VI.

Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung. II

von

E. Abel.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

In der vorangehenden Arbeit wurde gezeigt, daß in der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenkatalyse der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion ein Fall der Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung aufgefunden wurde; behufs Ermittlung der Dynamik dieser Inaktivierung war die Kenntnis der kinetischen Gesetze der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenkatalyse bei einer Temperatur erforderlich, bei der eine zeitliche Abschwächung der katalytischen Wirksamkeit noch nicht merkbar wird; denn das »Absterben« des Katalysators bei höherer Temperatur sollte durch fallweises, plötzliches Abschrecken auf eine niedrigere, unschädliche Temperatur und durch Messung der jeweils noch vorhandenen katalytischen Kraft verfolgt werden.

Bei 25° erleidet, wie ich mich überzeugte, der Katalysator praktisch noch keine Veränderung; diese Temperatur erscheint in Zusammenhalt mit meinen sonstigen Befunden, die sich alle auf 25° beziehen, für den beabsichtigten Zweck besonders geeignet, und sie wurde denn auch als bequeme Vergleichsbasis zur exakten Beurteilung des augenblicklichen Standes der erzielten Inaktivierung in der Folge beibehalten.

Somit war zunächst der Verlauf der Katalyse bei 25° näher zu untersuchen, und die diesbezüglichen Ergebnisse bilden den Inhalt der vorliegenden Studie.

Bezüglich der Untersuchungsmethode sei auf das in den früheren Arbeiten Gesagte verwiesen. Die katalysierenden Cu··-Ionen wurden stets in Form Kahlbaum'schen, reinsten, krystallisierten Kupfervitriols (»zur Analyse, kleine Krystalle«) hinzugefügt; die Konzentrationsangaben beziehen sich auf Grammmole $CuSO_4$ pro Liter.

1. Im Hinblick auf anderweitige Erfahrungen[1] war zunächst das stöchiometrische Verhältnis zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ bei Gegenwart von Cu··-Ionen festzustellen. Tabelle 1 zeigt, daß das Verhältnis

$$\frac{\Delta[Na_2S_2O_3]}{\Delta[H_2O_2]} = 1$$

der unkatalysierten Reaktion durch Cu··-Ionen nicht verändert wird, die Reaktion führt also auch bei Gegenwart dieses Katalysators ausschließlich zu Tetrathionat; die Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Schwefels erfolgt nicht.

Tabelle 1.

Versuchsbedingungen	t	$\Delta[Na_2S_2O_3]$	$\Delta[H_2O_2]$
$H_2O_2 = 0{\cdot}00950$	5'	0·00128	0·00148
	11	0·00304	0·00300
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}02008$	15	0·00376	0·00390
	20	0·00448	0·00472
$CH_3COOH = 0{\cdot}01$	25	0·00516	0·00532
$Cu^{··} = 1.10^{-5}$	29	0·00560	0·00570
	39	0·00648	0·00666
	52	0·00724	0·00726
	64	0·00776	0·00794

[1] E. Abel und G. Baum, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Kl.; *121*, Abt. IIb (1912), 1383; E. Abel, Ebenda, *122*, Abt. IIb (1913), 207.

Versuchsbedingungen	t	$\Delta[Na_2S_2O_3]$	$\Delta[H_2O_2]$
	3'	0·00158	0·00172
$H_2O_2 = 0{\cdot}01048$	7	0·00334	0·00334
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00986$	12	0·00500	0·00472
$CH_3COOH = 0{\cdot}01$	17	0·00608	0·00601
	21	0·00680	0·00672
$Cu^{\cdot\cdot} = 4.10^{-5}$	25	0·00708	0·00712
	37	0·00822	0·00800

2. Zur Feststellung der Ordnung der katalysierten Reaktion in bezug auf H_2O_2 wurden Versuchsreihen mit wechselnder H_2O_2-Konzentration unter Konstanthaltung der sonstigen Versuchsbedingungen durchgeführt und durch graphische Interpolation der Reaktionsfortschritt innerhalb der ersten 3, beziehungsweise 10 Minuten bestimmt. Tabelle 2 gibt in der zweiten Kolonne die mittlere H_2O_2-Konzentration $[H_2O_2]_m$ zwischen $t = 0$ und $t = 3'$, beziehungsweise 10', in der dritten Kolonne die Geschwindigkeit, ausgedrückt durch die Thiosulfatabnahme während des betreffenden Zeitintervalls, in der vierten Kolonne das Verhältnis zwischen den beiden letztgenannten Größen, das sich ersichtlicherweise unter jeweils vergleichbaren Umständen als konstant ergibt.[1] Die katalysierte Reaktion ist mithin, ebenso wie die unkatalysierte, in bezug auf H_2O_2 erster Ordnung; ein anderer Ausdruck hierfür ist der Zahlenwert der Angaben der letzten Kolonne, in der sich die Reaktionsordnung nach dem bekannten van't Hoff'schen Ansatz berechnet findet.

[1] Die geringfügige Abnahme des Proportionalitätfaktors mit wachsendem H_2O_2-Gehalt ist notwendig bedingt durch die infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit zu gleichen Zeiten nicht mehr gleiche Thiosulfatkonzentration (vgl. M 1364 [S 654]).

Tabelle 2.

Versuchsbedingungen	$[H_2O_2]_m$	$(\Delta x)_{\Delta t = 3'}$	$\frac{(\Delta x)_{\Delta t = 3'}}{[H_2O_2]_m}$	Reaktionsordnung in bezug auf H_2O_2. $\frac{\log(\Delta x)_2 - \log(\Delta x)_1}{\log[H_2O_2]_{m_2} - \log[H_2O_2]_{m_1}}$
$Na_2S_2O_3$ [1] $= 0{\cdot}0097$ $CH_3COOH = 0{\cdot}01$ $Cu^{\cdot\cdot} = 2.10^{-5}$	0·01017 0·01766 0·03957	0·00095 0·00160 0·00342	0·093 0·091 0·086	 0·94 0·94
$Na_2S_2O_3$ [1] $= 0{\cdot}0097$ $CH_3COOH = 0{\cdot}01$ $Cu^{\cdot\cdot} = 4.10^{-5}$	0·00956 0·01696	0·00152 0·00240	0·159 0·141	0·8
$Na_2S_2O_3$ [1] $= 0{\cdot}0097$ $CH_3COOH = 0{\cdot}01$ $Cu^{\cdot\cdot} = 6.10^{-5}$	0·00943 0·01646	0·00210 0·00340	0·223 0·206	0·87
$Na_2S_2O_3$ [1] $= 0{\cdot}0097$ $CH_3COOH = 0{\cdot}01$ $Cu^{\cdot\cdot} = 8.10^{-5}$	0·00900 0·01553	0·00250 0·00430	0·278 0·277	1·0
		$(\Delta x)_{\Delta t = 10'}$	$\frac{(\Delta x)_{\Delta t = 10'}}{[H_2O_2]_m}$	
$Na_2S_2O_3$ [1] $= 0{\cdot}00493$ $CH_3COOH = 0{\cdot}005$ $Cu^{\cdot\cdot} = 2.10^{-5}$	0·00255 0·00416	0·00063 0·00100	0·247 0·240	0·95

[1] Mittlere Anfangskonzentration.

3. In ähnlicher Weise wurde die Ordnung der katalysierten Reaktion in bezug auf Thiosulfat zu ermitteln gesucht (Tabelle 3). Unter Verwertung des eben erhaltenen Befundes der Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und H_2O_2-Konzentration wurde innerhalb der ersten 5 Minuten des Reaktionsverlaufes für verschiedentliche Versuchsbedingungen unter Variation der Thiosulfatkonzentration das Verhältnis (Kolonne 7) des Quotienten (Kolonne 6) aus Geschwindigkeit (Kolonne 5) und mittlerer H_2O_2-Konzentration (Kolonne 2) zu der mittleren Thiosulfatkonzentration $[Na_2S_2O_3]_m$ (Kolonne 3) bestimmt; man erkennt, daß dieses Verhältnis keineswegs konstant ist, sondern bei gleicher Katalysatorkonzentration mit steigendem Thiosulfatgehalt sinkt, und zwar um so mehr, je größer die Konzentration des Katalysators und je kleiner die Konzentrationen an Thiosulfat sind. Umgekehrt steigt das Verhältnis bei gleicher Thiosulfatkonzentration mit steigender Katalysatorkonzentration an. Die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion ist mithin der Thiosulfatkonzentration nicht proportional, sondern wächst langsamer als diese; dies kommt gleicherweise auch durch die Kolonne 8 zum Ausdruck, in der die Reaktionsordnung in bezug auf Thiosulfat berechnet ist; diese ergibt sich kleiner als 1 und größer als 0; sie ist umso kleiner, nähert sich also um so mehr der Null, je größer das Verhältnis $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Na_2S_2O_3]}$ ist. Dies wird z. B. insbesondere auch durch den Verlauf der beiden in der letzten Horizontalkolonne der Tabelle 3 enthaltenen Versuche deutlich (Fig. 1), die unter den bisher angeführten das größte Verhältnis zwischen Katalysator- und Thiosulfatkonzentration aufweisen, und die in ihrem anfänglichen Verlauf trotz verdoppelter Thiosulfatkonzentration fast zusammenfallen; hier ist also die Geschwindigkeit von der einen Reaktionskomponente, dem Thiosulfat, schon nahezu unabhängig.

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mittlere Anfangskonzentrationen	$[H_2O_2]_m$	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[Cu^{\cdot\cdot}]$	$(\Delta x)_{\Delta t = 5'}$	$\frac{(\Delta x)_{\Delta t = 5'}}{[H_2O_2]_m}$	$\frac{(\Delta x)_{\Delta t = 5'}}{[H_2O_2]_m[Na_2S_2O_3]_m}$	Reaktionsordnung in bezug auf $Na_2S_2O_3$	k_5'	β_5'	$10^{-2} \cdot k_5' = 10^{-2} \cdot \frac{\beta_5'}{[Cu^{\cdot\cdot}]}$
$H_2O_2 = 0{\cdot}01$ $CH_3COOH = 0{\cdot}01$	0·00930	0·00930	1.10^{-5}	0·00110	0·118	12·7				
	0·00868	0·01926		0·00165	0·191	9·9	0·66	7·3	0·050	50
	0·00923	0·00861	4.10^{-5}	0·00250	0·271	31·5				
	0·00807	0·03783		0·00435	0·540	14·3	0·47	9·2	0·192	48
	0·00886	0·00822	6.10^{-5}	0·00325	0·367	45·0				
	0·00779	0·03755		0·00490	0·629	16·7	0·37	8·9	0·294	49
	0·00846	0·00784	8.10^{-5}	0·00405	0·480	61·4				
	0·00753	0·03701		0·00550	0·730	19·7	0·27	8·6	0·413	51·6
$H_2O_2 = 0{\cdot}005$ $CH_3COOH = 0{\cdot}005$	0·00441	0·00230	1.10^{-5}	0·00027	0·061	26·5				
	0·00448	0·00472		0·00036	0·080	16·9	0·48	7·9	0·043	43
	0·00432	0·00221	2.10^{-5}	0·00045	0·104	47·3				
	0·00439	0·00463		0·00054	0·123	26·6	0·23	7·9	0·087	43·5
							Mittel.....	8·3	Gesamtmittel	.... 47·5
							Mittel aus den vier ersten Werten[1].....			49·7

[1] Die beiden letzten Werte sind ersichtlicherweise gegen geringfügige Versuchsfehler sehr empfindlich.

4. Dieses Zurückdrängen des Thiosulfateinflusses durch den Katalysator, wodurch selbst schon bei sehr geringer $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration die bei der unkatalysierten Reaktion bestehende Symmetrie in bezug auf H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ verloren geht (Fig. 2), ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Wirkungsweise des Katalysators in seinem Bruttoverhalten durch ein zu der Thiosulfatkonzentration hinzutretendes additives Glied zum Ausdruck gelangt, das mit der $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration anwächst; in der Tat läßt sich die auf $[H_2O_2] = 1$ reduzierte

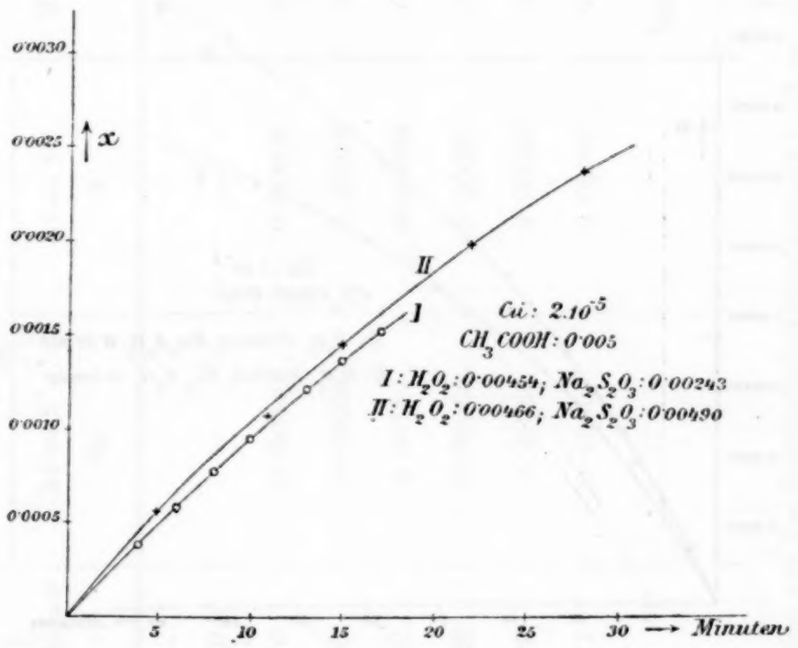


Fig. 1.

Geschwindigkeit (Tabelle 3, Kolonne 6) sehr gut durch die Beziehung

$$\frac{(\Delta x)_{\Delta t = 5'}}{[H_2O_2]_m} = k_5' ([Na_2S_2O_3]_m + \beta_5') = k_5' [Na_2S_2O_3]_m + \beta_5'$$

wiedergeben, wobei sich k_5' (Kolonne 9) trotz sehr verschiedener Versuchsbedingungen sehr deutlich konstant erweist ($k_{5'\,\text{Mittel}} = 8 \cdot 3$), während β_5' (Kolonne 10), wie aus Kolonne 11 hervorgeht, der $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration ausgeprägt proportional ist ($\beta_{5'\,\text{Mittel}} = 49 \cdot 7 \,.\, 10^2 [Cu^{\cdot\cdot}]$). Bezogen auf $\Delta t = 1'$, wird

$$k = \frac{8 \cdot 3}{5} = 1 \cdot 66, \quad k' = \frac{\beta}{[Cu^{\cdot\cdot}]} = \frac{49 \cdot 7 \cdot 10^2}{5} \doteq 1 \cdot 10^3 \, (25°),$$

und man erkennt unschwer in dem Zahlenwerte von k den von mir seinerzeit[1] für die unkatalysierte H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten $k = 1 \cdot 53$, von dem sich der obige Wert nur unwesentlich, infolge der Rechnung mit mittleren Konzentrationen, unterscheidet. Somit haben wir für die durch $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen katalysierte Reaktion

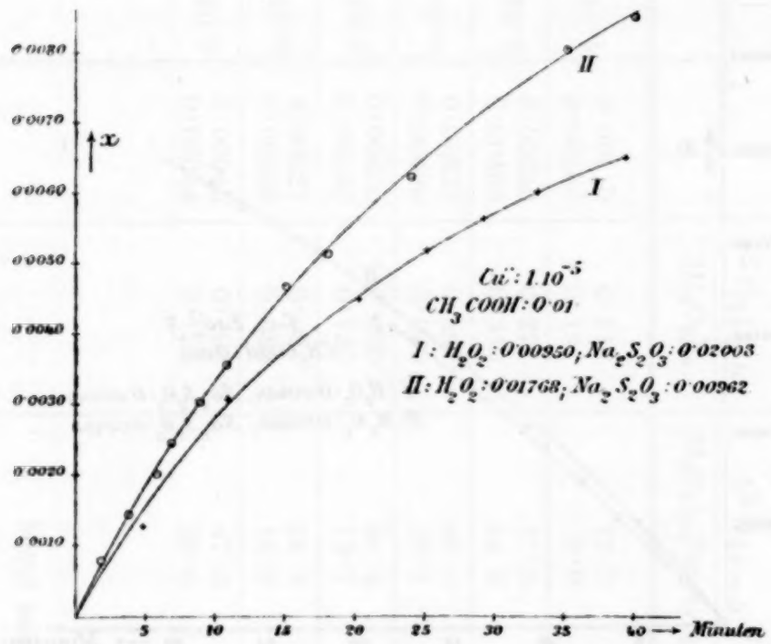


Fig. 2.

$$\frac{\frac{dx}{dt}}{[H_2O_2]} = 1 \cdot 53 \, [Na_2S_2O_3] + 1 \cdot 10^3 \, [Cu^{\cdot\cdot}]$$

oder

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= 1 \cdot 53 [H_2O_2][Na_2S_2O_3] + 1 \cdot 10^3 [H_2O_2][Cu^{\cdot\cdot}] \\ &= 1 \cdot 53 [H_2O_2]\{[Na_2S_2O_3] + 6 \cdot 55 \cdot 10^2 [Cu^{\cdot\cdot}]\}, \end{aligned} \qquad (25°)$$

[1] E. Abel, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Klasse, *116*, Abt. IIb (1907), 1145.

[2] Ohne $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen würden beide Kurven nahezu zusammenfallen oder vielmehr II etwas unterhalb I zu liegen kommen.

Tabelle 4.

Mittlere Anfangskonzentrationen	[Cu··]	$\Delta[Na_2S_2O_3]_{\Delta t=5'}$	Beschleunigung		$[H_2O_2]_m$	$k' = \frac{b}{[H_2O_2]_m[Cu^{··}]}$
			$\Delta t = 5'$ $b_{5'}$	$\Delta t = 1'$ b		
	0	0·00070[1]	—	—	—	—
	1.10^{-5}	0·00110	0·00040	0·00008	0·00930	$(0·86.10^3)$
$H_2O_2 = 0·01$	2.10^{-5}	0·00160	0·00090	0·00018	0·00984	$0·92.10^3$
$Na_2S_2O_3 = 0·01$	$4·10^{-5}$	0·00250	0·00180	0·00036	0·00923	$0·98.10^3$
$CH_3COOH = 0·01$	6.10^{-5}	0·00325	0·00255	0·00051	0·00886	$0·96.10^3$
	8.10^{-5}	0·00405	0·00335	0·00067	0·00846	$0·99.10^3$
	10.10^{-5}	0·00477	0·00407	0·00081	0·00738	$1·10.10^3$
					Mittel.....	$0·99.10^3$

[1] Berechnet für die unkatalysierte Reaktion aus der Geschwindigkeitsgleichung $1·53 = \frac{1}{5} \cdot \frac{x}{0·01(0·01-x)}$.

Tabelle 5.

Fig. 3, Kurve	I		II		III		IV		V		
	$H_2O_2 = 0{\cdot}00960$ $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01090$				$H_2O_2 = 0{\cdot}00880$ $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}01108$						
	$Cu^{\cdot\cdot} = 2.10^{-5}$								$Cu^{\cdot\cdot} = 0$		
	$CH_3COOH = 0{\cdot}01$ $CH_3COONa = 0{\cdot}05$ $[H^{\cdot}]_m = 1{\cdot}6.10^{-6}$		$CH_3COOH = 0{\cdot}10$ $[H^{\cdot}]_m = 3{\cdot}4.10^{-4}$		$CH_3COOH = 1{\cdot}0$ $[H^{\cdot}]_m = 2{\cdot}5.10^{-3}$		$HCl = 0{\cdot}01$ $[H^{\cdot}]_m = 5.10^{-2}$				
	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	k
	6	0·00170	2	0·00052	2	0·00040	2	0·00064	8	0·00126	1·84
	10	0·00272	5	0·00140	5	0·00172	5	0·00172	22	0·00300	2·01
	13	0·00334	8	0·00222	11	0·00344	8	0·00244	31	0·00370	1·96
	17	0·00414	12	0·00284	14	0·00406	10	0·00302	42	0·00436	1·92
	20	0·00462	16	0·00386	25	0·00572	12	0·00332	56	0·00520	2·03
	22	0·00494	20	0·00458	28	0·00612	16	0·00440	81	0·00600	1·98
	25	0·00538			34	0·00632	19	0·00470			
	28	0·00576			39	0·00716	22	0·00562			
	32	0·00622			47	0·00768	41	0·00680		Mittel.....	1·96
	37	0·00680					56	0·00814			
	51	0·00786					63	0·00846			

sofern, wie nochmals bemerkt sei, die Zeit in Minuten, die Konzentrationen in g-Formel-, beziehungsweise -Äquivalentgewichten $\left(\frac{H_2O_2}{2}\right)$, $(Na_2S_2O_3)$ und $(CuSO_4)$ gegeben sind.

Die Beschleunigung ist mithin der Wasserstoffsuperoxyd- und der Katalysator-($[Cu^{\cdot\cdot}]$-)Konzentration proportional und unabhängig von der Thiosulfatkonzentration. In Tabelle 4 findet sich für einige der Versuche die Beschleunigung als Differenz des Reaktionsfortschrittes zwischen der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion unmittelbar angegeben; aus ihnen ist in der letzten Kolonne der Beschleunigungskoeffizient k' direkt ermittelt.

Tabelle 6.

H_2O_2 = (rund) 0·01.
$Na_2S_2O_3$ = (rund) 0·01.

Fig. 3, Kurve	Versuchsbedingungen	$[Cu^{\cdot\cdot}]$	$\Delta[Na_2S_2O_3]_{\Delta t=10'}$	Beschleunigung		$[H_2O_2]_m$	$\frac{k'=\frac{}{b}}{[H_2O_2]_m[Cu^{\cdot\cdot}]}$
				$\frac{\Delta t=10'}{b_{10'}}$	$\frac{\Delta t=1'}{b}$		
VI	0·01 CH_3COOH	0	0·00130	—	—	—	—
I	0·01 CH_3COOH 0·05 CH_3COONa	2.10^{-5}	0·00272	0·00142	0·000142	0·00820	$0{\cdot}87.10^3$
II	0·10 CH_3COOH		0·00272	0·00142	0·000142	0·00820	$0{\cdot}87.10^3$
V	0·01 HCl	0	0·00157	—	—	—	—
III	1·0 CH_3COOH	2.10^{-5}	0·00310	0·00153	0·000153	0·00730	$1{\cdot}04.10^3$
IV	0·01 HCl		0·00302	0·00145	0·000145	0·00730	$1{\cdot}0.10^3$

5. Es war schließlich noch in Hinblick auf die Dynamik der Inaktivierung des Katalysators, sowie in Anbetracht des Umstandes, daß in der katalysierenden Bruttoreaktion (vgl. M 1384 [S 674]) $H^{\cdot}$-Ion als Reaktionspartner erscheint, zu untersuchen, ob die in Rede stehende $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen-Katalyse selbst wieder durch $H^{\cdot}$-Ionen katalysiert wird. Bei den vorangegangenen Versuchen hätte ein derartiger Einfluß wegen der dort vorhandenen sehr geringen $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentrationen leicht verdeckt sein können. Demgemäß gibt Tabelle 5 (Fig. 3) den Verlauf der katalysierten

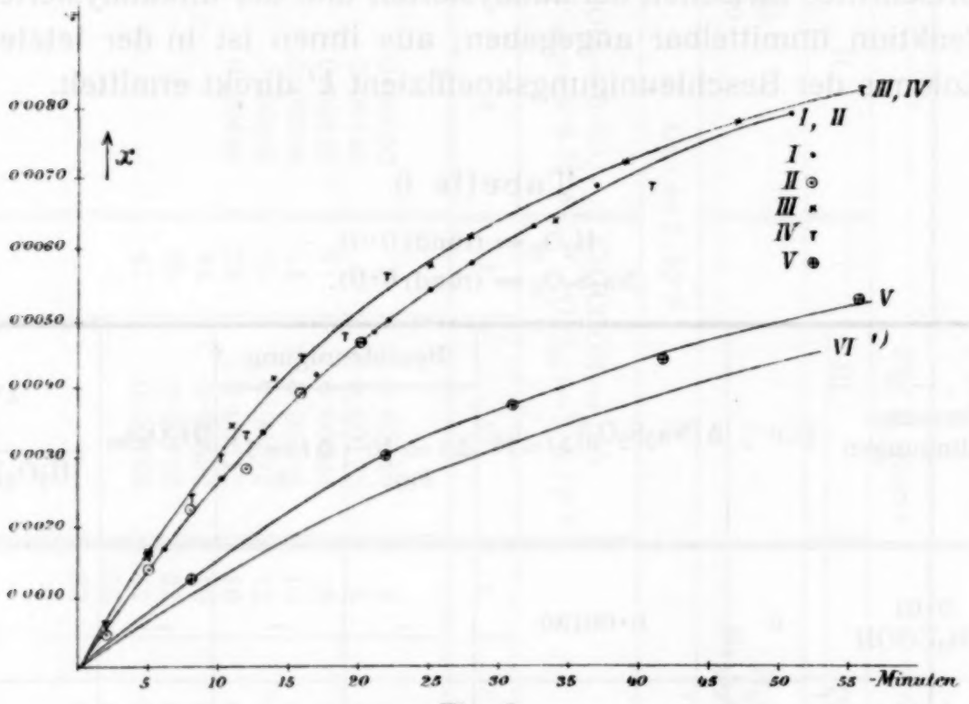


Fig. 3.

und — vergleichsweise — der unkatalysierten Reaktion für erheblich verschiedene und zum Teil beträchtliche $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentrationen wieder. Wie Tabelle und Figur zeigen, fällt I mit II und fällt III mit IV so gut wie zusammen,[2] und daß nicht alle vier Kurven koinzidieren, ist bloß die notwendige Folge meines seinerzeitgen Befundes, wonach von einer $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration von zirka 10^{-3} angefangen der beschleunigende Einfluß der $H^{\cdot}$-Ionen auf die normale — $Cu^{\cdot\cdot}$-freie — H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-

[1] Kurve VI: Verlauf der weder durch $Cu^{\cdot\cdot}$-, noch durch $H^{\cdot}$-Ion katalysierten Reaktion zwischen H_2O_2 (0·00880 n) und $Na_2S_2O_3$ (0·01108 n).

[2] Bei größerem Säuregehalt sind einzelne, geringfügige, durch Nebenvorgänge bedingte Unregelmäßigkeiten nicht zu vermeiden; vgl. E. Abel, l. c.

Reaktion bereits unverkennbar in Erscheinung tritt (vgl. Tab. 5, letzte Kolonne: $k = 1 \cdot 96$ anstatt 1·53). Dies wird noch deutlicher durch den Vergleich mit dem Verlaufe der letzteren in Gegenwart von 0·01 n CH_3COOH einerseits (Fig. 3, Kurve VI) und von 0·01 n HCl (Kurve V) andrerseits; die Reaktion verläuft, wie schon die graphische Darstellung ergibt, mit wachsender $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration $Cu^{\cdot\cdot}$-frei ungefähr um ebensoviel rascher als $Cu^{\cdot\cdot}$-haltig; die jeweiligen, durch $Cu^{\cdot\cdot}$ hervorgerufenen Beschleunigungen sind also vom $H^{\cdot}$-Ionen-Gehalt unabhängig; zahlenmäßig wird dies durch Tabelle 6 veranschaulicht. Die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen-Katalyse der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion wird also durch $H^{\cdot}$-Ionen nicht merklich beschleunigt.

6. Mithin lautet gemäß M 1368 [S 658] die Geschwindigkeitsgleichung der katalysierten Reaktion, wenn a und b die Anfangskonzentrationen von H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$, c die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration und x den Reaktionsfortschritt bedeutet,

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)+k'c(a-x) = (a-x)[k(b-x)+k'c],$$

woraus durch Integration unter Einführung der Anfangsbedingungen $t = 0$, $x = 0$ folgt:

$$t = \frac{1}{k'c+kb-ka} \ln \frac{(k'c+kb-kx)a}{(a-x)(k'c+kb)}$$

oder unter Einführung der Brigg'schen Logarithmen

$$x = a \frac{10^{0\cdot434(k'c+kb-ka)t}-1}{10^{0\cdot434(k'c+kb-ka)t} - \frac{ka}{k'c+kb}},$$

worin

$$\begin{aligned} k &= 1.53, \\ k' &= 1.10^3. \end{aligned} \qquad (25°)$$

Für äquivalente Konzentrationen (a) an H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ vereinfacht sich die Formel zu

$$x = a \frac{10^{0\cdot434k'ct}-1}{10^{0\cdot434k'ct} - \frac{ka}{k'c+ka}}.$$

Mit steigendem Verhältnis $\frac{c}{b}$ tritt der erste Term im Klammerausdruck obiger Geschwindigkeitsgleichung numerisch allmählich zurück (vgl. M 1365 [S. 655]), so daß dann die katalysierte Reaktion annähernd unabhängig von der Thiosulfatkonzentration nach der monomolekularen Gleichung

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt}=\frac{dx}{dt}=k'[Cu^{\cdot\cdot}][H_2O_2]=k'c(a-x)$$

verläuft, oder integriert,

$$t=\frac{1}{k'c}\ln\frac{a}{a-x}=\frac{0{\cdot}0023}{c}\log\frac{a}{a-x}.$$

Bei einer Thiosulfatkonzentration von etwa 10^{-2} und einer Katalysatorkonzentration von etwa 10^{-4} fügt sich der Reaktionsverlauf dieser vereinfachten Gleichung bereits bis auf wenige Prozente an. Die nachfolgenden Tabellen (7 bis 31) geben für verschiedene Versuchsbedingungen den Vergleich zwischen dem experimentell gefundenen ($x_{gef.}$) und dem — nach der exakten Gleichung — berechneten ($x_{ber.}$) Reaktionsfortschritt.

Tabelle 7.

$H_2O_2 = 0{\cdot}00454.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00243.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}005.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 2{\cdot}5.10^{-6}$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
7	0·00018	0·00019
11	0·00024	0·00029
16	0·00039	0·00042
24	0·00060	0·00060
40	0·00098	0·00091
54	0·00124	0·00114
60	0·00128	0·00124
84	0·00159	0·00154

Tabelle 8.

$H_2O_2 = 0{\cdot}00454$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00243$
$CH_3COOH = 0{\cdot}005.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 5.10^{-6}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
9	0·00027	0·00033
14	0·00049	0·00050
23	0·00079	0·00078
34	0·00111	0·00106
40	0·00128	0·00121
50	0·00149	0·00143
60	0·00166	0·00162
85	0·00191	0·00202

Tabelle 9.

$H_2O_2 = 0{\cdot}04128.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00958.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 3{\cdot}3.10^{-6}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
5	0·00270	0·00306
8	0·00418	0·00430
9	0·00466	0·00485
11	0·00536	0·00562
13	0·00616	0·00621
15	0·00676	0·00676
20	0·00782	0·00786
21	0·00802	0·00809
22	0·00816	0·00827

Tabelle 10.

$H_2O_2 = 0{\cdot}04128.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00958.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 6{\cdot}6.10^{-6}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
5	0·00336	0·00360
6	0·00400	0·00415
8	0·00522	0·00520
10	0·00624	0·00610
11	0·00660	0·00652
13	0·00732	0·00723
14	0·00760	0·00760

Tabelle 11.

$H_2O_2 = 0{\cdot}00454.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00243.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}005.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 1.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
3	0·00012	0·00018
6	0·00030	0·00035
8	0·00042	0·00046
11	0·00063	0·00062
14	0·00076	0·00076
19	0·00102	0·00099
30	0·00151	0·00143
37	0·00174	0·00165

Tabelle 12.

$H_2O_2 = 0{\cdot}00466.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00490.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}005.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 1.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
6	0·00040	0·00045
10	0·00064	0·00072
13	0·00084	0·00092
19	0·00110	0·00125
25	0·00149	0·00156
34	0·00182	0·00194
52	0·00250	0·00256
72	0·00298	0·00304
97	0·00338	0·00348
144	0·00386	0·00399

Tabelle 13.

$H_2O_2 = 0{\cdot}00985.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00985.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 1.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
9	0·00187	0·00188
15	0·00281	0·00285
21	0·00339	0·00365
30	0·00453	0·00460
42	0·00553	0·00557
50	0·00601	0·00611
55	0·00639	0·00638
65	0·00691	0·00687
73	0·00717	0·00720
79	0·00723	0·00740

Tabelle 14.

$H_2O_2 = 0{\cdot}00454.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00243.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}005.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 2.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
4	0·00037	0·00040
6	0·00057	0·00059
8	0·00077	0·00076
10	0·00093	0·00093
11	0·00102	0·00101
13	0·00120	0·00116
15	0·00138	0·00131
17	0·00153	0·00144
21	0·00163	0·00169

Tabelle 15.

$H_2O_2 = 0{\cdot}00286.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00497.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}005.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 2.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
4	0·00022	0·00029
10	0·00063	0·00067
13	0·00079	0·00084
20	0·00114	0·00118
25	0·00130	0·00138
33	0·00158	0·00165
36	0·00166	0·00174
42	0·00177	0·00188
51	0·00193	0·00207
70	0·00219	0·00236

Tabelle 16.

$H_2O_2 = 0{\cdot}00466.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00490.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}005.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 2.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
5	0·00054	0·00056
11	0·00105	0·00118
15	0·00144	0·00152
22	0·00197	0·00202
28	0·00236	0·00239
36	0·00274	0·00277
45	0·00308	0·00312
52	0·00329	0·00334
69	0·00369	0·00376
85	0·00390	0·00402

Tabelle 17.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01064.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00984.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 2.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
3	0·00092	0·00104
9	0·00272	0·00272
16	0·00426	0·00420
23	0·00516	0·00537
30	0·00608	0·00624
34	0·00676	0·00666
39	0·00720	0·00715
44	0·00760	0·00753
48	0·00784	0·00780
52	0·00806	0·00806

Tabelle 18.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01846.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00960.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 2.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
6	0·00312	0·00323
9	0·00412	0·00446
12	0·00532	0·00555
16	0·00662	0·00640
20	0·00772	0·00782

Tabelle 19.

$H_2O_2 = 0{\cdot}04128.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00958.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 2.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
3	0·00342	0·00376
5	0·00574	0·00575
6	0·00660	0·00665
7	0·00740	0·00745
8	0·00818	0·00822

Tabelle 20.

$H_2O_2 = 0{\cdot}00452.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00486.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}005.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 4.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
4	0·00064	0·00077
5	0·00082	0·00094
7	0·00115	0·00125
9	0·00143	0·00153
12	0·00188	0·00191
15	0·00223	0·00223
18	0·00251	0·00252
24	0·00294	0·00297
34	0·00347	0·00352
52	0·00399	0·00402

Tabelle 21.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01048.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00986.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 4.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
3	0·00158	0·00155
7	0·00334	0·00321
12	0·00500	0·00480
17	0·00608	0·00597
21	0·00680	0·00672
30	0·00788	0·00790
33	0·00822	0·00822
37	0·00853	0·00867

Tabelle 22.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01816.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00960.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 4.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
2	0·00148	0·00182
4	0·00312	0·00340
6	0·00452	0·00473
8	0·00584	0·00593
9	0·00634	0·00646
11	0·00734	0·00744
13	0·00820	0·00830

Tabelle 23.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01024.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}04000.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 4.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
3	0·00292	0·00264
4	0·00372	0·00334
6	0·00476	0·00455
9	0·00616	0·00595
11	0·00676	0·00668
13	0·00740	0·00725
16	0·00808	0·00797
20	0·00894	0·00865
23	0·00942	0·00905

Tabelle 24.

$H_2O_2 = 0{\cdot}00452.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00486.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}005.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 6.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
1	0·00020	0·00029
5	0·00120	0·00127
7	0·00158	0·00167
9	0·00198	0·00201
11	0·00229	0·00232
13	0·00256	0·00268
17	0·00300	0·00300
21	0·00326	0·00334
29	0·00371	0·00380
39	0·00395	0·00414

Tabelle 25.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01048.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00986.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 6.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
3	0·00218	0·00207
6	0·00374	0·00367
10	0·00534	0·00538
13	0·00636	0·00622
16	0·00708	0·00696
21	0·00774	0·00790
24	0·00842	0·00832
27	0·00874	0·00872
32	0·00906	0·00920

Tabelle 26.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01816.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00960.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 6.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
1	0·00112	0·00128
3	0·00340	0·00351
4	0·00436	0·00448
6	0·00598	0·00600
7	0·00684	0·00695

Tabelle 27.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01024.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}04000.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 6.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
3	0·00322	0·00307
5	0·00482	0·00456
7	0·00602	0·00575
8	0·00642	0·00620
9	0·00650	0·00665
11	0·00726	0·00733
15	0·00846	0·00835
18	0·00912	0·00890
27	0·00960	0·00980

Tabelle 28.

$H_2O_2 = 0{\cdot}00452.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00486.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}005.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 8.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
1	0·00032	0·00037
6	0·00175	0·00182
7	0·00201	0·00204
9	0·00240	0·00243
10	0·00254	0·00260
11	0·00272	0·00274
15	0·00317	0·00325
20	0·00347	0·00367
32	0·00400	0·00420

Tabelle 29.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01048.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00986.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 8.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
2	0·00198	0·00201
6	0·00448	0·00442
9	0·00598	0·00580
13	0·00700	0·00715
17	0·00820	0·00810
21	0·00878	0·00872
24	0·00896	0·00910

Tabelle 30.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01768.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00962.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 8.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
2	0·00308	0·00299
4	0·00530	0·00536
5	0·00640	0·00639
6	0·00726	0·00730
7	0·00848	0·00815

Tabelle 31.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01028.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}03976.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$
$Cu^{\cdot\cdot} = 8.10^{-5}.$

t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
3	0·00382	0·00347
5	0·00504	0·00508
6	0·00606	0·00575
8	0·00708	0·00679
9	0·00744	0·00722
11	0·00808	0·00790
13	0·00854	0·00842
15	0·00910	0·00887

7. Die vorstehenden Versuche, in denen die Konzentrationen der Reaktionskomponenten im Verhältnis von etwa 1 : 15, die des Katalysators im Verhältnis von 1 : 32 variiert wurden, zeigen, daß sich der Reaktionsverlauf den angeführten kinetischen

Gesetzen durchaus anschmiegt. Auf der anderen Seite gibt diese Berechenbarkeit der katalytischen Beschleunigung für das eigentliche Ziel dieser Untersuchung die Mittel an die Hand, die Dynamik der Inaktivierung des Katalysators durch Temperatursteigerung im einzelnen zu erforschen; denn offenbar läßt sich, wie bereits einleitend bemerkt wurde, der gegen eine bestimmte Erhitzungsdauer und Erhitzungshöhe noch resistente Katalysatorrest aus der Beschleunigung berechnen, die derselbe bei plötzlicher Abschreckung auf eine Temperatur, bei der der Katalysator dauernd und unvermindert aktiv bleibt (25°), der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion noch zu erteilen vermag. So gab, um auch schon an dieser Stelle die Berechnungsart durch ein Beispiel zu illustrieren, bei den in der vorangehenden Mitteilung angeführten Versuchen XVI und XVII der Katalysator ($[Cu^{\cdot\cdot}] = 6.10^{-5}$), während 3 Minuten auf 90° mit dem »Substrat« (rund 0·01 n $Na_2S_2O_3$ + 0·01 n CH_3COOH) erhitzt, nach Abschreckung auf 25° und Zusatz von rund 0·01 n H_2O_2 einen Reaktionsverlauf, der sich, wie Tabelle 32 zeigt und durch Probieren gefunden wurde, durch die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = [(H_2O_2)-x]\{1\cdot53[(Na_2S_2O_3)-x]+0\cdot030\},$$

und nach einer Erhitzung auf die gleiche Temperatur während 10 Minuten durch die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = [(H_2O_2)-x]\{1\cdot53[(Na_2S_2O_3)-x]+0\cdot003\},$$

beziehungsweise durch deren Integrale ausdrücken ließ.[1] Da nun

$$0\cdot03 = (1.10^3.6.10^{-5}).0\cdot5$$

und

$$0\cdot003 = (1.10^3.6.10^{-5}).0\cdot05,$$

so hatte die Erhitzung den Katalysator im ersten Fall bis zu 50%, im zweiten Fall bis zu 95% inaktiviert.

[1] Die Zeit ist, um anfängliche Unregelmäßigkeiten zu vermeiden, gezählt von der ersten Minute nach Reaktionsbeginn; auf diesen Zeitpunkt beziehen sich dann natürlich auch die Anfangskonzentrationen (H_2O_2) und ($Na_2S_2O_3$) (vgl. Tab. 32).

Tabelle 32.

$[Cu^{\cdot\cdot}] = 6.10^{-5}$.

Vorbehandlung: $Na_2S_2O_3 + Cu^{\cdot\cdot} + CH_3COOH$ auf 90° erhitzt während 3 Minuten			
Anfangskonzentrationen 1 Minute nach Reaktionsbeginn	t	$x_{gef.}$	$x_{ber.} = 0{\cdot}00782 \dfrac{10^{0{\cdot}434[0{\cdot}030+1{\cdot}53(0{\cdot}00900-0{\cdot}00782)]t}-1}{10^{0{\cdot}434[0{\cdot}030+1{\cdot}53(0{\cdot}00900-0{\cdot}00782)]t} - \dfrac{1{\cdot}53.0{\cdot}00782}{0{\cdot}030+1{\cdot}53.00900}}$
$H_2O_2 = 0{\cdot}00782$ $Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00900$ $CH_3COOH =$ (rund) $0{\cdot}009$	3	0·00096	0·00095
	8	0·00220	0·00223
	13	0·00328	0·00325
	19	0·00426	0·00419
	26	0·00508	0·00500
	38	0·00598	0·00597
	76	0·00718	0·00732

Vorbehandlung: $Na_2S_2O_3 + Cu^{\cdot\cdot} + CH_3COOH$ auf 90° erhitzt während 10 Minuten

Anfangskonzentrationen 1 Minute nach Reaktionsbeginn	t	$x_{gef.}$	$x_{ber.} = 0{\cdot}00756 \frac{10^{0{\cdot}434[0{\cdot}003+1{\cdot}53(0{\cdot}00892-0{\cdot}00756)]t} - 1}{10^{0{\cdot}434[0{\cdot}003+1{\cdot}53(0{\cdot}00892-0{\cdot}00756)]t} - \frac{1{\cdot}53.0{\cdot}00756}{0{\cdot}003+1{\cdot}53.0{\cdot}00892}}$
$H_2O_2 = 0{\cdot}00756$	4	0·00034	0·00047
	13	0·00132	0·00137
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00892$	20	0·00188	0·00196
CH_3COOH = (rund) 0·009	28	0·00254	0·00252
	47	0·00372	0·00355
	75	0·00478	0·00457
	132	0·00588	0·00575
	151	0·00608	0·00595

8. Die Voraussetzungen über den Mechanismus der hier zu erwartenden katalytischen Wirksamkeit der Cu··-Ionen, die mich zu der Inangriffnahme dieser Untersuchung bewogen,[1] erscheinen durch die obigen kinetischen Resultate wesentlich bestätigt. Denn nach diesen wird die katalytische Beschleunigung durch eine Reaktionenfolge bewirkt, die zu der unkatalysierten H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion parallel läuft und deren geschwindigkeitbestimmende Stufe eine bimolekulare Reaktion zwischen Kupfersalz und Wasserstoffsuperoxyd ist; diese Reaktion wird offenbar eine Oxydation von Cuprosalz zu Cuprisalz sein[2], welch letzteres in der vorausgehenden ersten Stufe mit unmeßbar großer Geschwindigkeit und so gut wie vollständig von Thiosulfat zu Cuprosalz reduziert wird, dessen Bruttokonzentration mithin gleich der des zugesetzten Cuprisalzes [Cu··] ist; der Katalysator ist also praktisch quantitativ und dauernd nicht in der Cupri- sondern in der Cuprostufe zugegen. Die Unabhängigkeit der Beschleunigung von der Thiosulfatkonzentration ist dann ohneweiters verständlich. Wir haben also für die katalysierende Reaktionenfolge das Schema:

$2Cu^{··} + 2S_2O_3'' \rightarrow 2Cu^{·} + S_4O_6''$ ..... unmeßbar schnell,

$2Cu^{·} + H_2O_2 + 2H^{·} \rightarrow 2Cu^{··} + 2H_2O$ ..... meßbar langsam.

Bei der großen Geneigtheit der Cu·-Ionen, Komplexe zu bilden[3], welches Komplexbildungsbestreben bei Gegenwart von Thiosulfat und Tetrathionat noch besonders ausgeprägt ist,[4]

---

[1] Vgl. die vorausgehende Mitteilung.

[2] Formal wäre z. B. auch die Oxydation von Cuprisalz zu einem Kupfersuperoxydsalz (vgl. z. B. J. Meyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., *35*, 3952) möglich, das durch Thiosulfat zu Cuprisalz reduziert wird, doch ist eine derartige Annahme hier höchst unwahrscheinlich.

[3] Vgl. z. B. E. Abel, Zeitschr. f. anorgan. Chem., *26* (1901), 861; G. Bodländer und Storbeck, Zeitschr. f. anorgan. Chem., *31* (1902), 1, 458.

[4] Dies kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit aus den verschiedentlichen Doppelsalzbildungen geschlossen werden; vergl. über letztere: Lenz, Ann. Chem. Pharm., *40* (1841), 94; Rammelsberg, Pogg. Ann., *56* (1842), 295; Siewert, Zeitschr. f. d. ges. Naturw., *26* (1866), 479; Bull. Soc. Chim., [2] *7* (1866), 242; J.-B. *1866*, 256; Van Renesse, Maandblad voor natuurwetenschap, *3* (1872/3); Kessel, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., *10* (1877), 1677, 2000; *11* (1878), 1581; v. Hauer, Diese Sitzungsber., *13*, 443; Russel, Chem. Ztg., *9* (1885), 233; P. Jochum, Inaug. Dissert., Berlin, 1885; Chem. Centralbl.,

ist die Cu·-Ionen-Konzentration jedenfalls selbst in äußerst verdünnten Cupro-Thiosulfat-Tetrathionatlösungen verschwindend und das Kupfer hier so gut wie ausschließlich als Cupro-Komplexion, beziehungsweise als komplexes Cuprosalz zugegen, so daß sich die meßbare Zwischenreaktion sicherlich zwischen diesem und H_2O_2, nicht zwischen Cupro-Ionen und H_2O_2 abspielt. Enthält, was bei der Zweiwertigkeit des S_2O_3''- und S_4O_6''-Ions durchaus plausibel ist, letzteres zwei Kupferatome, so erscheint der Befund der Proportionalität zwischen Beschleunigung und der ersten Potenz der H_2O_2- und der (zugefügten) Cupriionen-(= Cuprosalz-)Konzentration [Cu··] erklärt. Die Unabhängigkeit der Beschleunigung von der H·-Ionen-Konzentration führt schließlich zu der Folgerung, daß die geschwindigkeitbestimmende Oxydation des gebildeten Cuprosalzes durch H_2O_2 selbst wieder in Stufen vor sich geht, über deren Entscheidung wohl kaum ein Zweifel besteht; in der Gesamtheit ist also die in Rede stehende, katalysierende Reaktion in die folgenden – schematischen – Teilgleichungen zu zerlegen:

$$(Cu'')\text{-Salz} + \text{Thiosulfat} \rightarrow (Cu')_2\text{-Salz}^1 + \text{Tetrathionat} \quad \begin{cases}\text{unmeßbar}\\ \text{schnell.}\end{cases}$$

$$(Cu')_2\text{-Salz} + H_2O_2 \rightarrow (Cu'')\text{-Salz} + OH' \ldots\ldots \quad \begin{cases}\text{meßbar}\\ \text{langsam.}\end{cases}$$

$$OH' + H' \rightarrow H_2O \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \begin{cases}\text{unmeßbar}\\ \text{schnell.}\end{cases}$$

9. Da, wie die Katalyse zeigt, die erste der Zwischenreaktionen, der Übergang von Cuprithiosulfat in das ihm isomere Cuprotetrathionat

$$2\,CuS_2O_3 \rightarrow Cu_2S_4O_6,$$

1885, 642; J. B. Cohen, Chem. News, *54* (1886), 271; insbesondere G. Vortmann, Monatshefte für Chem., *9* (1888), 165; ferner Ber. d. Deutsch. chem. Ges., *22* (1889), 2307; G. Vortmann und C. Padberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., *22* (1889), 2637; K. Barth, Zeitschr. phys. Chem., *9* (1892), 176; A. Rosenheim und S. Steinhäuser, Zeitschr. f. anorgan. Chem., *25* (1900), 72, 103; O. L. Shinn, Journ. Amer. chem. Soc., *26* (1904), 947; J. Meyer und H. Eggeling, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., *40* (1907), 1351; K. Bhaduri, Zeitschr. f. anorg. Chem., *76* (1912), 419.

[1] Cuprokupfer ist als Cuproion (Cu·) (Bodländer und Storbeck, l. c.), sowie in den Komplexen, soweit bisher untersucht (Abel, l. c.; Bodländer und Storbeck, l. c.), einwertig.

zumindest bei großem Überschuß von Thiosulfat, ohne Nebenreaktionen und momentan verläuft, so wird die Reduktion von Kupfersulfat durch Thiosulfat wohl auch unter den üblichen analytischen Verhältnissen in der Kälte zunächst glatt und mit großer Geschwindigkeit zu Tetrathionat führen,[1] welch letzteres erst in der Hitze durch überschüssiges Thiosulfat relativ langsam zu Cu_2S zersetzt wird.[2]

Auch die zweite der obigen Zwischenreaktionen ist analytisch- und physikalisch-chemisch nicht ohne Interesse; aus dem numerischen Betrag ihres Geschwindigkeitskoeffizienten geht hervor, daß H_2O_2 das im vorliegenden Fall vorhandene Cuprosalz bei etwa äquivalenten Konzentrationen bereits mit erheblicher Schnelligkeit oxydiert; aus der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} =$$

$$= 1.10^3\,[(\text{Cuprosalz}) - x][(H_2O_2) - x] \qquad (25°)$$

((H_2O_2) in Äquivalenten, (Cuprosalz) in Grammatomen (63·6 *g*) Kupfer pro Liter)

geht hervor, daß beispielsweise bei Konzentrationen von je 10^{-2} die Oxydation innerhalb einer Minute bereits zu etwa 90% vollzogen ist; dies steht im Einklang mit einer gelegentlichen Beobachtung, wonach Titration mittels H_2O_2 möglich erscheint. Auf der anderen Seite ist Aussicht vorhanden,

---

[1] Vgl. u. a. auch G. Chancel und E. Diacon, Compt. rend., *56* (1863), 711. Die bei Zusatz von Thiosulfat zu Kupfersulfat auftretenden, verschiedenen Färbungen sind offenbar auf die Bildung verschiedentlicher Cuprotetrathionatthiosulfatkomplexe zurückzuführen.

[2] Die Reaktion wird in den analytischen Lehrbüchern nicht ganz übereinstimmend angegeben. Handversuche bestätigten, daß $Cu_2S_4O_6$ durch $Na_2S_2O_3$ erst bei einem Molenverhältnis 1 : 1 ($CuSO_4 : Na_2S_2O_3 = 2 : 3$) quantitativ zersetzt wird. Somit wird man, abgesehen von durch die gebildete H_2SO_4 veranlaßten, sekundären Zersetzungen, in Übereinstimmung insbesondere mit G. Vortmann, für die Kupferfällung durch Thiosulfat als Reaktionenfolge das Schema annehmen können (ohne Berücksichtigung der Komplexbildungsverhältnisse):

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' \rightarrow 2\,Cu^{\cdot} + S_4O_6'' \quad \ldots\ldots \text{unmeßbar schnell}$$

$$2\,Cu^{\cdot} + S_2O_3'' + H_2O \rightarrow Cu_2S + SO_4'' + 2\,H^{\cdot} \quad \text{langsam}$$

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 3\,S_2O_3'' + H_2O \rightarrow Cu_2S + S_4O_6'' + SO_4'' + 2\,H^{\cdot}$$

durch Temperaturerniedrigung die Oxydationsgeschwindigkeit so herabzudrücken, daß deren zeitlicher Verlauf eben noch an die Grenze der Meßbarkeit rückt. Hierdurch würde sich die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen- ebenso wie die J'-Ionen-Katalyse[1] der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion unter die bisher spärlichen Fälle der aus den Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen vorausberechenbaren Katalysen einreihen lassen.

10. Die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen- und die J'-Ionen-Katalyse der Reaktion zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ stimmen in der Gliederung ihres Mechanismus wesentlich überein und folgen daher auch formal denselben Gesetzmäßigkeiten, nur ist die Geschwindigkeit der meßbaren Zwischenreaktion und daher auch die Gesamtbeschleunigung im ersteren Fall $\frac{1000}{0{\cdot}66} = 1500$mal größer als im letzteren. Es war, speziell in Hinblick auf andersartige Erfahrungen, nun noch von Interesse zu untersuchen, ob bei gleichzeitigem Zusatz von $Cu^{\cdot\cdot}$- und J'-Ionen sich die katalytischen Wirkungen einfach addieren, ein Verhalten, das hier unschwer auch rechnerisch verfolgt werden konnte. Bei strenger Additivität lautet die Geschwindigkeitsgleichung, erhalten durch Superposition dreier unabhängiger, parallel geschalteter Reaktionenfolgen:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)(b-x)+k'[Cu^{\cdot\cdot}](a-x)+k''[J'](a-x)$$
$$= (a-x)\{k(b-x)+(k'[Cu^{\cdot\cdot}]+k''[J'])\}$$

und integriert unter Einführung der Anfangsbedingungen ($x = 0$, $t = 0$) und der Brigg'schen Logarithmen

$$x = a\,\frac{10^{0{\cdot}434\,(k'[Cu^{\cdot\cdot}]+k''[J']+kb-ka)\,t}-1}{10^{0{\cdot}434(k'[Cu^{\cdot\cdot}]+k''[J']+kb-ka)\,t} - \frac{ka}{k'[Cu^{\cdot\cdot}]+k''[J]+kb}} \quad (25°),$$

wo a und b wieder die Anfangskonzentrationen von H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ sind, und

[1] E. Abel, Diese Sitzungsberichte, *116*, Abt. II b (1907), 1145.

$$k = 1 \cdot 53,$$
$$k' = 1 \cdot 10^8,$$
$$k'' = 0 \cdot 66.$$

Die beiden Katalysatoren wurden in Form von $CuSO_4$, beziehungsweise KJ zugesetzt.

Das Gleichgewicht

$$2Cu^{\cdot\cdot} + 2J' \rightleftarrows 2Cu^{\cdot} + J_2$$

wird bei Gegenwart von Thiosulfat durch Wegfangung von $[J_2]$ weitestgehend nach rechts verschoben; die Konzentration der $Cu^{\cdot}$-Ionen wird durch Komplexbildung mit S_2O_3'' (und mit S_4O_6'') stark herabgedrückt, das Löslichkeitsprodukt $[Cu^{\cdot}][J']$ also auch bei größerer Konzentration an J' nicht überschritten.[1]

Die in der nachstehenden Tabelle 33 enthaltenen kinetischen Versuche zeigen eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem nach obiger Gleichung berechneten Reaktionsfortschritt. Es liegt hier mithin ein Fall streng additiver Wirksamkeit zweier gleichzeitig anwesender Katalysatoren vor; chemisch gesprochen, katalysiert also CuJ_2 die H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion in doppelter Weise, nämlich sowohl durch sein Kation als durch sein Anion, und zwar derart, daß die über seine beiden Bestandteile verlaufenden Zwischenreaktionskatalysen sich gegenseitig in keiner Weise beeinflussen.

[1] Vergl. auch A. Rosenheim und S. Steinhäuser, l. c.

Tabelle 33.

$H_2O_2 = 0{\cdot}01058.$
$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}00988.$
$CH_3COOH = 0{\cdot}01.$

$[Cu^{\cdot\cdot}] = 1.10^{-5}.$ $[J'] = 1{\cdot}5.10^{-2}.$ $k'[Cu^{\cdot\cdot}]+k''[J'] = 0{\cdot}01+0{\cdot}0099 = 0{\cdot}0199$			$[Cu^{\cdot\cdot}] = 2.10^{-5}.$ $[J'] = 3.10^{-2}.$ $k'[Cu^{\cdot\cdot}]+k''[J'] = 0{\cdot}02+0{\cdot}0198 = 0{\cdot}0398$			$[Cu^{\cdot\cdot}] = 3.10^{-5}.$ $[J'] = 4{\cdot}5.10^{-2}.$ $k'[Cu^{\cdot\cdot}]+k''[J'] = 0{\cdot}03+0{\cdot}0297 = 0{\cdot}0597$		
t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$	t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$	t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
2	0·00068	0·00069	2	0·00102	0·00108	2	0·00152	0·00144
4	0·00134	0·00132	4	0·00198	0·00203	4	0·00270	0·00267
8	0·00240	0·00242	6	0·00282	0·00286	6	0·00376	0·00372
12	0·00342	0·00334	8	0·00360	0·00360	9	0·00514	0·00497
17	0·00444	0·00429	10	0·00426	0·00425	12	0·00618	0·00598
21	0·00516	0·00496	14	0·00544	0·00534	16	0·00726	0·00705
29	0·00624	0·00604	18	0·00634	0·00623	23	0·00856	0·00832
46	0·00782	0·00756	24	0·00746	0·00724	39	0·00972	0·00972
59	0·00844	0·00832	32	0·00848	0·00820			
			41	0·00922	0·00895			

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Nachdem in der vorausgehenden Mitteilung gezeigt worden ist, daß die Katalyse der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion durch $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen einen Fall der Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung realisieren läßt, wird in der vorliegenden, eine notwendige Vorarbeit bildenden Untersuchung diese Katalyse bei einer Temperatur (25° C.) verfolgt, bei der die Lebensdauer des Katalysators noch praktisch unbegrenzt ist. Hierbei wurde gefunden:

1. Auch bei Gegenwart, beziehungsweise Zusatz von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen führt die Reaktion ausschließlich zu Tetrathionat.

2. Die katalysierte Reaktion ist in bezug auf H_2O_2 erster, in bezug auf $Na_2S_2O_3$ kleiner als erster, aber größer als nullter Ordnung.

3. Die Beschleunigung ist der (zugesetzten) $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration proportional.

4. Von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ist die Beschleunigung nicht abhängig.

5. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = [H_2O_2](1\cdot 53[Na_2S_2O_3] + 1.10^3[Cu^{\cdot\cdot}])\ (25°),$$

sofern die Zeit in Minuten, die Konzentration von Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat in Äquivalenten $\left(\left(\frac{H_2O_2}{2}\right), (Na_2S_2O_3)\right)$, die Konzentration des Katalysators $[Cu^{\cdot\cdot}]$ in Grammatomen ($63\cdot 6\,g$) Kupfer pro Liter ausgedrückt ist. Der durch Integration dieser Differentialgleichung berechnete Reaktionsverlauf stimmt mit dem experimentell gefundenen bei weiter Variation der Versuchsbedingungen gut überein.

6. Der Mechanismus der Katalyse besteht in einer der unkatalysierten Reaktion parallel geschalteten Reaktionenfolge,

deren geschwindigkeitbestimmende Stufe die durch Wasserstoffsuperoxyd bewirkte Oxydation des von Thiosulfat unmeßbar schnell durch Reduktion gebildeten Cuprosalzes zu Cuprisalz ist.

7. Bei gleichzeitigem Zusatz von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und J'-Ionen, welch letztere nach früheren Untersuchungen ebenfalls katalysieren, wirken beide Katalysatoren streng additiv.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XLII.

Über Versuche zur Trennung des Radium D von Blei

von

Fritz Paneth und **Georg v. Hevesy.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Das Radium *D* ist das einzige Zerfallsprodukt der Emanation, dessen Halbwertszeit groß genug ist, daß seine Gewinnung aus der Pechblende in wägbaren Mengen möglich erscheint; mit 1 *g* Radium sind ungefähr 8 *mg* Radium *D* im Gleichgewicht und zu seiner Darstellung wurden deshalb sehr viele Versuche unternommen, weil es als Muttersubstanz der β-, respektive α-strahlenden Produkte Radium *E* und Radium *F* eine ähnliche Verwendung finden könnte, wie das Radium selbst. Daß es sich bei der chemischen Verarbeitung radioaktiver Minerale zusammen mit dem Blei abscheidet, ergaben schon die ersten Untersuchungen von Hofmann und Strauß,[1] die für die von ihnen entdeckte neue radioaktive Substanz den Namen »Radioblei« vorschlugen; die weiteren Trennungsversuche, die die Entdecker sowohl wie nach ihnen viele andere Forscher unternahmen, ergaben sehr widerspruchsvolle Resultate und erst die Untersuchungen Rutherford's über die Zerfallsprodukte der Emanation brachten Klarheit; Rutherford[2] sprach nämlich die Vermutung aus, daß der das Blei

[1] Hofmann und Strauß, Berichte der Deutschen Chem. Ges., *33*, 3126 (1900).

[2] E. Rutherford, Phil. trans. A., *204*, 169; Nat., *71*, 341 (1905); Phil. Mag., *10*, 290 (1905).

beständig begleitende Bestandteil mit dem Radium *D* identisch, demnach strahlenlos, und die an den Radiobleipräparaten beobachtete Aktivität auf die späteren Zerfallsprodukte Radium *E* und Radium *F* zurückzuführen sei; den Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht erbrachten Messungen von St. Meyer und E. v. Schweidler,[1] die nachwiesen, daß die Halbierungskonstanten der Radiumrestaktivitäten und der α- und β-strahlenden Bestandteile des Radiobleies tatsächlich dieselben sind. Erst nach dieser Klärung der Sachlage konnten systematische Trennungsversuche unternommen werden, da man nun erst wußte, daß nicht unmittelbar nach der Abtrennung, sondern erst nach Verlauf einiger Wochen die β-Aktivität des Radiobleipräparates als Maß für die darin enthaltene Menge Radium *D* dienen kann. Die mit Berücksichtigung dieser Tatsache ausgeführten Trennungsversuche ergaben entweder klare negative oder unentschiedene Resultate. Und es brach sich allmählich die Erkenntnis Bahn (die zuerst von F. Soddy[2] scharf ausgesprochen wurde), daß die Untrennbarkeit des Radium *D* und Bleies eine prinzipielle sei, ebenso wie die des Mesothoriums und Radiums oder des Ioniums und Thoriums; dadurch gewann die Frage, ob auch geringfügige Anreicherungen ausgeschlossen sind (wenn diese auch für die praktische Gewinnung wertlos wären), hohes theoretisches Interesse. Wir haben darum einige Versuche in dieser Richtung angestellt, über die im Folgenden berichtet werden soll; zunächst aber wollen wir von früheren Arbeiten jene besprechen, die nicht durchaus negative Resultate ergaben.

Die meisten in den ersten Jahren nach Entdeckung des Radiobleies angegebenen Methoden, dieses Element im Blei anzureichern, sind noch in Unkenntnis der hier obwaltenden komplizierten Verhältnisse ausgearbeitet worden und konnten einer späteren Nachprüfung nicht standhalten; Szilard[3] bestätigte jedoch, daß beim Zusatz von Natriumthiosulfat zu Bleiacetat ein Gemisch von Bleisulfid und Schwefel ausfällt, in

[1] St. Meyer und E. v. Schweidler, Wiener Berichte, CXIV, IIa, 389 und 1195 (1905); CXV, IIa, 63 (1906).

[2] F. Soddy, The Chemistry of the Radio-Elements (1911).

[3] B. Szilard, Le Radium, *5*, 1 (1908).

dessen erster Fraktion das Radium *D* fünf- bis siebenmal angereichert ist. Herchfinkel[1] gibt an, daß seine Versuche durchwegs negative Resultate ergaben, nur läßt er die Frage offen, ob bei der Destillation des metallischen Bleies mit Zink gemischt nicht vielleicht doch eine schwache Konzentrierung des Radium *D* im Rückstand zu erzielen wäre. Die Angabe von Hofmann, Wölfl und Ebert,[2] daß durch Bleitetraphenyl eine Anreicherung des Ra *D* zu erzielen wäre, wird von Szilard bezweifelt.

1. Fällungen.

Eine Lösung von Ra-Bleichlorid wurde in der Siedehitze mit verdünnter Natriumsulfatlösung gefällt; keine Anreicherung des Ra *D*; es fiel weniger *E* aus als dem Gleichgewicht entspricht.

Eine Fällung von Bleichloridlösung in der Siedehitze mit verdünnter Flußsäure bewirkte ebensowenig eine Anreicherung des Ra *D*; es fiel mehr *E* aus als die Gleichgewichtsmenge.

2. Versuche mit vierwertigem Blei.

Es sollte untersucht werden, ob das Ra *D* vielleicht geringere Neigung hat, das Blei in seiner vierwertigen Valenzstufe zu begleiten als in seiner zweiwertigen. Die Versuche wurden mit Derivaten des Bleitetrachlorids und mit Bleisuperoxyd ausgeführt; mit Bleitetrachlorid selber kann wegen seiner Unbeständigkeit und raschen Verwandlung in zweiwertiges $PbCl_2$ nicht gut experimentiert werden.

Ammoniumplumbichlorid.

In der von Friedrich[3] empfohlenen Weise wurde Radiobleichlorid in starker HCl suspendiert und durch sechsstündiges Einleiten von Chlor in Lösung gebracht. Durch Zugießen einer eisgekühlten Lösung von NH_4Cl wurde das

---

[1] H. Herchfinkel, Le Radium, *7*, 198 (1910).

[2] Hofmann, Wölfl und Ebert, Berichte der Deutschen Chem. Ges., *40*, 2425 (1907).

[3] H. Friedrich, Monatshefte für Chemie, *14*, 505 (1893); Berichte der Deutschen Chem. Ges., *26*, 1434 (1893).

Doppelsalz ausgefällt; zum Zweck der Messung wurde es durch schwaches Erhitzen in $PbCl_2$ und NH_4Cl verwandelt und durch eine geringe weitere Temperatursteigerung das NH_4Cl abgeraucht. Das so auf dem Umweg über $(NH_4)_2PbCl_6$ erhaltene $PbCl_2$ zeigte dieselbe Aktivität wie das Ausgangsmaterial.

Plumbichlorwasserstoffsäure.

Der obige Versuch wurde etwas abgeändert, um einen langsamen Übergang von einem Teile des Bleies aus der einen Valenzstufe in die andere zu ermöglichen. Die durch mehrstündiges Einleiten von Chlor in eine Suspension von $PbCl_2$ in HCl erhaltene klare gelbe Lösung enthält die Verbindung H_2PbCl_6. Sie ist nur beständig, solange die Lösung viel Chlor enthält; beim Durchleiten von CO_2 beginnt ein allmähliches Auskrystallisieren von $PbCl_2$. Der Versuch wurde so geleitet, daß ungefähr die Hälfte des Bleies sich in der zweiwertigen Form wieder ausschied, während die andere Hälfte noch vierwertig in Lösung blieb; die abgegossene Lösung wurde auf dem Wasserbade gleichfalls in $PbCl_2$ verwandelt und die Aktivität der verschiedenen $PbCl_2$-Fraktionen verglichen; diese waren nach einem Monat genau gleich, das Ra *D* hat also keine größere Vorliebe für die zweiwertige oder vierwertige Valenzstufe als das Blei.

Bleisuperoxyd.

Bleisuperoxyd wurde auf verschiedene Weise dargestellt, durch Zusatz von H_2O_2 zu einer Lösung von $Pb(OH)_2$ in $NaOH$, durch Zusatz von Bromwasser zu dieser Lösung, durch Zusatz von Bromwasser zu Bleiacetatlösung. Die Aktivität war immer gleich der nach dem Bleigehalt zu erwartenden.

3. Mitreißen.

Da sich nach Antonoff[1] Ra *D* in alten Radiumlösungen mit $BaSO_4$ mitreißen läßt, wurde untersucht, ob es auch aus Bleilösungen mit dem Ba mitgeht.

[1] G. N. Antonoff, Phil. Mag., XIX, 825 (1910).

In einer Radiobleinitratlösung wurde durch Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ und H_2SO_4 $BaSO_4$ gefällt. Es zeigte auch nach sehr gründlichem Auskochen mit Ammonacetat und NH_3 eine gewisse Aktivität; diese rührte aber noch von Spuren von Radiobleisulfat her, denn nach Aufschließen des Sulfats mit Soda und Ausfällen der letzten Reste von Blei mit H_2S besaß das nun völlig bleifreie Ba-Salz auch keine Aktivität mehr. Ganz dasselbe zeigte sich, wenn die Fällung in der Weise vorgenommen wurde, daß zu einer Lösung von Bleinitrat und Bariumnitrat zunächst Ammonacetat und NH_3 zugegeben und das Ba mit Ammonsulfat ausgefällt wurde; dadurch wurde das Mitausfallen von Blei zum größten Teil verhindert und nach Entfernung der letzten Spuren war auch keine Aktivität mehr nachzuweisen.

Aus einer Lösung von Radiobleinitrat und Bariumnitrat wurde das Barium mit Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt; das erhaltene $BaSiF_6$ war inaktiv.

Zu einer Lösung von Plumbichlorwasserstoffsäure wurde eine Lösung von $BaCl_2$ zugetropft; in der chlorhältigen starken HCl sind die Löslichkeiten von $PbCl_2$ und $BaCl_2$ die umgekehrten wie in Wasser, $BaCl_2$ fällt aus. Ein Mitreißen von Radium *D* war nicht zu beobachten.

Mitreißversuche mit Eisen, Mangan und Schwefel.

Aus einer $PbCl_2$-Lösung wurde Eisen durch Acetatfällung abgeschieden, durch abermalige Acetatfällung und H_2S von Blei gereinigt. Es war inaktiv. — Zu einer Bleinitratlösung wurde $KMnO_4$ gesetzt und durch etwas Alkohol MnO_2 ausgefällt; nach Entfernung des mitgerissenen Bleies war es inaktiv. — Eine Bleinitratlösung wurde mit Schwefelblumen ausgekocht; kein Mitgehen von Ra *D*.

4. Destillation.

$PbCl_2$ wurde bei 1000° in einer CO_2-Atmosphäre bei vermindertem Drucke destilliert; es kondensierte frei von jeder β-Aktivität mit nur wenig α-Aktivität, nach Verlauf von 6 Wochen war aber die ursprüngliche β-Aktivität des $PbCl_2$ wieder hergestellt.

5. Elektrolyse.

a) In wässeriger Lösung.

Wenn man eine Lösung von Radiobleinitrat nach den zur quantitativen Abscheidung als Superoxyd gegebenen Vorschriften elektrolysiert (Gegenwart von viel HNO_3; starker Strom), geht auch das ganze Ra *D* an die Anode; die Kathode und die Lösung sind frei davon.

Wenn man die Bedingungen so wählt, daß die Hauptmenge des Bleies an die Kathode geht[1] (ziemlich konzentrierte Lösung von Bleinitrat, kein HNO_3) und das kathodisch abgeschiedene Blei und das anodisch abgeschiedene Bleisuperoxyd wieder in Bleinitrat verwandelt, so zeigen beide Präparate genau denselben Gehalt an Ra *D* wie das Ausgangsmaterial.

Ebensowenig gelingt es, eine Konzentrationsverschiebung zu bewirken, indem man das kathodisch abgeschiedene Blei durch Verringerung der Stromstärke oder Vermehrung der Säurekonzentration und Temperatur allmählich wieder in Lösung bringt; das Ra *D* löst sich im gleichen Verhältnis wieder auf wie das Blei.

b) Im Schmelzfluß.

Es wurde ein äquimolekulares Gemisch von $PbCl_2$ und KCl in einem Porzellantiegel geschmolzen und mit Kohleelektroden elektrolysiert, das ausgeschiedene metallische Blei in HNO_3 aufgelöst und als Nitrat auf Aktivität untersucht; keine Änderung des Radium *D*-Bleiverhältnisses.

Reines geschmolzenes $PbCl_2$ wurde bei hoher Temperatur elektrolysiert; der größte Teil des ausgeschiedenen Bleies ging wieder als Metallnebel in Lösung, das ungelöst Gebliebene wurde (gleichfalls mit negativem Ergebnis) auf eine eventuelle Konzentrationsänderung geprüft.

6. Diffusion und Dialyse.

Die Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit des Ra *D*-Chlorids ergab einen Wert, der dem für $PbCl_2$ gefundenen so

[1] Vgl. L. Glaser, Die elektrolytische Ausfällung von metallischem Blei [Zeitschrift für Elektrochemie, *7*, 365 (1900)].

nahe liegt, daß eine Trennung der beiden Stoffe durch Diffusion höchstens nach langer Zeitdauer merklich werden kann;[1] auch die Ionenbeweglichkeit des Ra *D* wurde sehr nahe der des Bleies gefunden; endlich führten auch Versuche, durch Dialyse durch Pergamentpapier oder Schweinsblase hindurch eine teilweise Trennung der beiden Stoffe herbeizuführen, zu keinem Resultat. Das dialysierte Bleinitrat zeigte anfangs fast keine α- und β-Aktivität, nach einem Monat war aber wieder die Gleichgewichtsmenge an Ra *E* erreicht.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu erwähnen, daß das Radioblei, das zu den Versuchen verwendet werden soll, möglichst vollständig von Radium befreit sein muß, da der mit der Periode der Emanation erfolgende Anstieg des Ra *C* sonst leicht die Messung der β-Aktivität des Radium *E* stört, das sich bekanntlich aus dem Radium *D* mit einer ähnlichen Periode bildet. Die Entfernung des Radiums gelingt durch Umkrystallisieren nur langsam und unvollständig; besser ist es, der Lösung von Radiobleinitrat eine große Menge Bariumnitrat zuzusetzen und das Blei mit NH_3 als Hydroxyd auszufällen. Das Radium bleibt bei Gegenwart von viel Ba bis auf wenige Prozente im Filtrat; eine zweimalige Ausführung der Fällung genügt in der Regel.

Die Hauptschwierigkeit dieser Untersuchungen liegt aber in der Messung der β-Strahlung. Bekanntlich werden die Strahlen des Ra *E* sehr leicht, also schon von sehr dünnen Schichten der Bleipräparate absorbiert, so daß geringe, oft unkontrollierbare Änderungen in der Schichtdicke (namentlich wenn es sich um sehr geringe Mengen handelt) Konzentrationsänderungen vortäuschen können.

Ferner ist zu beachten, daß die stets mitgemessene Sekundärstrahlung mit der Unterlage, der Konsistenz des Präparates u. dgl. sehr schwankt und daher auch eine Fehlerquelle bietet. Darum wollen wir auf den einzigen Versuch, bei

---

[1] Wir beabsichtigen in dieser Richtung noch Versuche anzustellen.

dem scheinbar eine Anreicherung zu bemerken war (Natriumthiosulfat [Szilard]) kein Gewicht legen.

Das Resultat läßt sich dahin zusammenfassen, daß es gegenwärtig keine Methode gibt, Ra *D* vom Blei zu trennen und auch eine Anreicherung bisher in keinem Falle mit Sicherheit nachgewiesen worden ist.

Die hier besprochenen Versuche haben wir unabhängig voneinander im Jahre 1912 teils im Wiener Institut für Radiumforschung, teils im Physikalischen Institut der Universität Manchester ausgeführt.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XLIII.

Über Radioelemente als Indikatoren in der analytischen Chemie

von

Fritz Paneth und **Georg v. Hevesy.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

In der vorhergehenden Abhandlung XLII ist gezeigt worden, daß alle Versuche, Ra *D* von Blei zu trennen, bisher fehlgeschlagen sind, ja daß nicht einmal eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses beobachtet werden konnte. Mischt man also eine bestimmte Menge Ra *D* einer bestimmten Menge einer Bleisalzlösung zu, so gilt, wenn einmal vollständige Vermischung der beiden Stoffe stattgefunden hat, das gleiche Konzentrationsverhältnis auch für beliebig kleine Mengen Blei, die man der Lösung entnimmt. Da Ra *D* nun infolge seiner Aktivität in unvergleichlich viel geringerer Menge bestimmt werden kann als Blei, so kann es zum qualitativen und quantitativen Nachweis des Bleies, dem es zugefügt wurde, dienen; das Ra *D* wird zum »Indikator« des Bleies.

Die untere Grenze der qualitativen Nachweisbarkeit des Bleies beträgt nach der empfindlichsten mikrochemischen Reaktion[1] [Fällung von $K_2PbCu(NO_2)_6$] 3.10^{-9} *g*; die für die quantitative liegt wesentlich höher und schwankt mit der gestellten Aufgabe; z. B. konnte die Löslichkeit des Bleicarbonats aus Leitfähigkeitsbestimmungen noch festgestellt werden,

[1] F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie (1911), p. 80.

dagegen war beim Bleichromat Kohlrausch[1] nur mehr imstande, eine ungefähre Schätzung anzugeben. Mit Hilfe von Ra *D* als Indikator können diese Löslichkeiten mit Leichtigkeit auf direktem Weg ermittelt werden; begnügt man sich mit der Messung der β-Strahlung des Ra *E*, das nach wenigen Wochen mit dem Ra *D* ins Gleichgewicht kommt, so läßt sich mit Hilfe eines gewöhnlichen, nicht besonders empfindlichen Elektroskops immerhin noch eine Menge von 10^{-10} *g* Ra *D* messen. Wartet man die Bildung einer zur Berechnung der Gleichgewichtsmenge ausreichenden Quantität Ra *F* ab, so kann man aus der α-Strahlung noch 10^{-12} *g* Ra *D* quantitativ feststellen. Im Radioblei aus Pechblende kommen auf 1 *g* Blei ungefähr 10^{-7} *g* Ra *D*, es läßt sich also mit Hilfe der β-Strahlung noch 1 *mg* Radioblei nachweisen; da es sich aber bei den oben besprochenen Löslichkeiten um noch viel geringere Größenordnungen handelt, mußten wir künstlich ein Radioblei durch Zusatz von relativ großen Mengen Ra *D* zu Bleinitrat herstellen.

1. Bestimmung der Löslichkeit des Bleichromats.

Ungefähr $^1/_5$ Curie Emanation wurden in verschlossenem Kolben über destilliertem Wasser zerfallen gelassen und die dadurch erhaltene Lösung von etwa 10^{-6} *g* Ra *D* in Wasser einer Lösung von rund 10 *mg* $PbCl_2$ in Wasser zugefügt. Hierauf wurde das Blei mit Kaliumchromat quantitativ gefällt, abfiltriert, vom Filter in eine Stöpselflasche gespült und mit etwa 100 cm^3 destillierten Wassers im Thermostaten bei 25° stets über 24 Stunden geschüttelt. Sodann wurde abfiltriert, die ersten Teile des Filtrats wegen möglicher Änderung der Konzentration infolge von Adsorption durch das Filter weggegossen und 70 cm^3 des restlichen Filtrats auf einem uhrglasförmigen Nickelschälchen auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft. Die Aktivität des Schälchens wurde, nachdem Gleichgewicht zwischen Ra *D* und *E* eingetreten war, gemessen. Die Berechnung geschah folgendermaßen: 1 cm^3 der zur Aktivierung des Bleies verwendeten Ra *D*-Lösung zeigte (gleichfalls nach Ein-

[1] F. Kohlrausch, Zeitschr. phys. Chem., *64*, 159 (1908).

treten des Gleichgewichtes) eine β-Aktivität von 16·90 relativen Einheiten, die gesamte Lösung, die 120 cm^3 betrug, demnach 2030 Einheiten. Diese Aktivität war auf 9·69 *mg* Bleichlorid oder 11·35 *mg* Bleichromat verteilt worden, so daß eine relative Einheit Ra *D* mit $\frac{11{\cdot}35}{2030} = 0{\cdot}00559$ *mg* Bleichromat verbunden war. Die 70 eingedampften Kubikzentimeter der Lösung hatten dem Schälchen eine Aktivität von 0·15 Einheiten verliehen, es mußten also $0{\cdot}15 \times 0{\cdot}00559 = 0{\cdot}000839$ *mg* Bleichromat darin enthalten sein. Daraus berechnet sich die Löslichkeit des Bleichromats bei 25° in einem Liter zu $\frac{1000}{70} \cdot 0{\cdot}000839 =$ $= 0{\cdot}012$ *mg* oder $1{\cdot}2 \times 10^{-5}$ *g*.

Ein zweiter Versuch mit demselben Bodenkörper ergab auch $1{\cdot}2 \times 10^{-5}$ *g*. Die ersten Versuche, die wir mit geringeren Ra *D*-Mengen ausführten und deren Genauigkeit dementsprechend eine viel kleinere war, lieferten Werte, die zwischen 3.10^{-5} und 6.10^{-5} *g* schwankten. Das Bleichromat ist demnach das am schwersten lösliche Bleisalz; bloß die Löslichkeit des Bleiphosphats ist von derselben Größenordnung.

Es liegen keine Angaben über die Löslichkeit des Bleichromats vor, von einer Schätzung von F. Kohlrausch[1] abgesehen, die auf Grund einer Leitfähigkeitsmessung einer gesättigten Bleichromatlösung angestellt wurde; Kohlrausch nimmt die Löslichkeit zu 10^{-4} *g* pro Liter an.

2. Bestimmung der Löslichkeit des Bleisulfids.

Zu diesen Versuchen wurden 9·69 *mg* Bleichlorid (auf Sulfid umgerechnet 8·36 *mg*) mit 140 cm^3 einer anderen Ra *D*-Lösung aktiviert, die 66·2 relative Einheiten pro Kubikzentimeter enthielt. Hierauf wurde mit einer Lösung von heißem Na_2S in der Siedehitze das Blei quantitativ als PbS gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und mit destilliertem Wasser in gleicher Weise wie beim Bleichromat beschrieben, geschüttelt. Das Filtrat, dessen erste Partien auch hier weggegossen wurden, war vollständig klar und farblos; es enthielt, auf den Liter

[1] F. Kohlrausch, l. c.

umgerechnet, 415 relative Einheiten Ra *D*. Eine relative Einheit entspricht hier $\frac{8 \cdot 36}{140.66 \cdot 2} = 9 \cdot 0.10^{-4}$ *mg* Bleisulfid, in einem Liter waren also bei 25° in Lösung $415.9 \cdot 0.10^{-4} = 0 \cdot 37$ *mg* oder $3 \cdot 7.10^{-4}$ *g*. Dieselbe Lösung noch einmal filtriert, ergab den gleichen Wert; andere Versuche lieferten die Werte 300 und 320 relative Einheiten im Liter, also $2 \cdot 70$ und $2 \cdot 88 \times 10^{-4}$ *g* Bleisulfid.

Möglicherweise ist ein Teil des in Lösung befindlichen Bleies nicht als Sulfid, sondern infolge einer hydrolytischen Spaltung als Hydroxyd in Lösung gegangen, wie das von O. Weigel[1] angenommen wird. Für diese Ansicht würde sprechen, daß die vollständig klare, mit PbS durch Schütteln gesättigte Lösung sich beim Einleiten von H_2S ganz schwach trübt. Wir haben deshalb auch die Löslichkeit von PbS in mit H_2S gesättigtem Wasser bestimmt; die Lösung, aus der das PbS ausgefällt wird, kann nicht direkt zur Bestimmung der Löslichkeit verwendet werden, da ein Teil des PbS kolloidal durchs Filter läuft; das einmal abfiltrierte PbS ist hingegen von den kleinen dispersen Teilchen bereits befreit und diese entstehen auch beim Schütteln der Lösung mit destilliertem oder mit H_2S gesättigtem Wasser nicht von neuem. In der mit H_2S und PbS gesättigten Lösung beträgt die Konzentration des H_2S etwa das Tausendfache von der des PbS. Die Löslichkeit des letzteren ist kleiner als im Fall des destillierten Wassers; auf den Liter umgerechnet, betrug die relative Aktivität der Lösung 148 und 173, demgemäß die gelöste Menge $1 \cdot 33$, respektive $1 \cdot 56 \times 10^{-4}$ *g*. Es läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob hier eine Löslichkeitsverminderung infolge Vergrößerung der S-Ionenkonzentration vorliegt oder eine Verhinderung der Hydrolyse; der erste Fall ist jedoch unwahrscheinlich, denn die Löslichkeitserniedrigung ist eine im Verhältnis zur großen H_2S-Konzentration nur sehr geringe. Für die analytische Praxis kommt diese Frage übrigens nicht in Betracht; hier ist es nur von Interesse, die Menge des PbS zu kennen, die sich in einem klaren Filtrat in Lösung befindet;

[1] O. Weigel, Zeitschr. phys. Chem., *55*, 293 (1907).

hierfür geben unsere Versuche bei Abwesenheit von H_2S im Durchschnitt den Wert $3 \times 10^{-4}\,g$, in mit H_2S gesättigter Lösung $1{\cdot}5 \times 10^{-4}\,g$. Läuft das Filtrat trüb durchs Filter, so sind die PbS-Mengen natürlich größer. Wir beobachteten in einem Fall 1 bis 2 *mg* pro Liter.

W. Biltz[1] ermittelte die Löslichkeit des PbS nach einer ultramikroskopischen Methode; vermischt man zwei einen Niederschlag erzeugende äquivalente Lösungen bei einer Serie von Versuchen in immer steigender Verdünnung und betrachtet die erhaltenen Gemische im Ultramikroskop, so bemerkt man auch jenseits der Grenze makroskopischer Verschiedenheiten, wie die Anzahl der suspendierten Niederschlagsteilchen immer geringer wird, bis von einer bestimmten Verdünnung ab das Gemisch leer oder von den Komponenten nicht mehr verschieden erscheint. Dieser Grenzwert des Verschwindens eines ungelösten Überschusses entspricht der Löslichkeit des erzeugten Stoffes, des Bleisulfids. Biltz findet für die Löslichkeit des PbS bei Zimmertemperatur 1·3 *mg* pro Liter. Nach ihm wird die Bestimmung bei den Sulfiden dadurch erschwert, daß sie in großer Verdünnung nahezu optisch leere kolloidale Lösungen bilden; durch Zusatz aussalzender, nicht gleichioniger Elektrolyte werden zwar Einzelteilchen erzeugt, dadurch kann jedoch gleichzeitig eine Vergrößerung der Löslichkeit verursacht werden. Die nach der ultramikroskopischen Methode bestimmte Löslichkeit ist demnach wahrscheinlich etwas zu groß. Entsprechend fand O. Weigel,[2] der die Löslichkeit des PbS aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung unter der Voraussetzung, daß das ganze in Lösung gegangene PbS hydrolytisch gespalten ist, berechnet, daß von frisch gefälltem PbS 0·86 *mg* pro Liter in Lösung gehen. Das frisch gefällte PbS erleidet jedoch eine Umwandlung und nach Ablauf von etwa 20 Stunden beträgt die Löslichkeit nur noch 0·43 *mg* pro Liter. Das von uns benutzte PbS war bereits umgewandeltes und die gefundene Löslichkeit von $3 \times 10^{-4}\,g$ stimmt mit dem Weigl-schen Wert sehr gut überein.

---

[1] W. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem., *58*, 288 (1907).

[2] O. Weigel, l. c.

Ra *D* ist nicht das einzige Radioelement, das als Indikator für Blei dienen kann; aus sorgfältigen Untersuchungen von Fleck[1] geht hervor, daß auch das Thorium *B*, Radium *B* und Aktinium *B* von Blei untrennbar ist. Die beiden letzteren kommen für unsere Zwecke wohl nicht in Betracht, das Thorium *B* mit seiner Periode mit 10·6 Stunden könnte aber wohl auch mit Erfolg zur Indikation des Bleies verwendet werden.

Wir kennen außer Blei noch andere Elemente, bei denen eine Indikation durch Radioelemente ausführbar ist. Wismut kann durch Thorium *C* oder noch besser durch Ra *E* indiziert werden, Thorium durch Uran *X*, Radioaktinium, Radiothorium oder am besten durch Ionium, Aktinium durch Mesothorium 2. Die anderen noch theoretisch denkbaren Fälle, z. B. die Indikation des Radiums durch Aktinium *X* oder Thorium *X*, des Thalliums[2] durch Ra C_2, Aktinium *D* oder Thorium *D* dürften kaum von praktischem Wert sein, im ersteren Fall wegen der ohnedies leichten Nachweisbarkeit des Radiums mit Hilfe seiner Emanation, im letzteren wegen der kurzen Lebensdauer der Indikatoren.

Ein Nachteil der Indikatormethoden besteht darin, daß die Messung zur Vermeidung von Absorption der Strahlen des Indikators in sehr dünnen Schichten stattfinden muß, was allerdings bei Löslichkeitsbestimmungen ohnedies realisiert ist; bei unseren Versuchen war etwa $^1/_{1000}$ *mg* Bleichromat auf einer Fläche von 10 cm^2 ausgebreitet. Ein Vorteil besteht darin, daß unabhängig von etwaigen Verunreinigungen nur die Menge des indizierten Elementes gemessen wird, während bei anderen sehr vervollkommneten mikroanalytischen Bestimmungsmethoden, z. B. der Mikrowage, immer die Gefahr besteht, daß man unsichtbare Verunreinigungen mit untersucht. Die Empfindlichkeit der Indikatormethoden ist außerdem noch bedeutend größer und kann, vorausgesetzt, daß genügende Mengen radioaktiver Substanz zur Verfügung stehen, fast unbegrenzt gesteigert werden.

---

[1] A. Fleck, Proc. Chem. Soc., XXIX, 7 (1913).

[2] K. Pajans, Phys. Zeitschr., *14*, 136 (1913). — F. Soddy, Chem. News, *107*, 97 (1913).

Zusammenfassung.

Es wurde mit Hilfe von Ra *D* als Indikator des Bleies die Löslichkeit des Bleichromats bei 25° zu $1 \cdot 2 . 10^{-5}\,g$ pro Liter, die des Bleisulfids bei 25° in reinem Wasser zu $3 . 10^{-4}$, in H_2S-gesättigtem Wasser zu $1 \cdot 5 . 10^{-4}\,g$ pro Liter bestimmt.

Ferner wurde auf andere Verwendungsmöglichkeiten radioaktiver Elemente als Indikatoren hingewiesen.

Über die Reaktion zwischen Acetessigester und Phenyljodidchlorid

von

Georg Sachs.

Aus dem II. chemischen Institut (Filiale) der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1913.)

Willgerodt[1] empfahl das Phenyljodidchlorid wegen des leicht vor sich gehenden Zerfalles in Phenyljodid und Chlor gleich nach seiner Entdeckung als Reagens statt freien Chlors, dem es als trockene, leicht aufzubewahrende Substanz von angenehmem, nicht zu scharfem Geruch in manchen Fällen vorzuziehen sei. Das Phenyljodidchlorid selber vermag sich nach Keppler[2] und nach Caldwell und Werner[3] in *p*-Chlorjodbenzol umzulagern und auch bei anderen Jodidchloriden sind Fälle bekannt, bei denen das Chlor vom Jod in den eigenen Kern wandert. Beim *p*-Jodacetophenondichlorid, ω-Chlor-*p*-Jodacetophenondichlorid und höchstwahrscheinlich auch beim *o*- und *p*-Toluoljodidchlorid haben Caldwell und Werner[4] die Chlorierung der Seitenkette auf Kosten des eigenen aktiven Chlors beobachtet. Von Fällen, in denen das Phenyljodidchlorid auf andere organische Körper ähnlich freiem Halogen wirkt, sind bisher die folgenden genauer untersucht worden:

[1] Journal für prakt. Chemie, *33*, 156 ff. (1886).

[2] Ber. d. D. chem. Ges., *31*, 1136 (1898).

[3] Journ. chem. soc., *91*, 528 (1907).

[4] Journ. chem. soc., *91*, 240 (1907).

Nach Robert und Otto[1] werden unter seinem Einfluß benzolsulfinsaures Natrium zu Benzolsulfonsäurechlorid, Phenylmerkaptan zu Diphenyldisulfid umgewandelt. Nach Hodgson[2] oxydiert es Natriummalonsäureester und Natriumcyanessigester zu Äthantetracarbonsäureester, beziehungsweise zu Dicyanbernsteinsäureester, wahrscheinlich auch den Dinatriummalonsäureester zu Äthylentetracarbonsäureester.

Auf freien Acetessigester wirkt es, wie vorauszusehen war und durch die folgenden Versuche bestätigt wurde, bloß chlorierend.

Reaktion zwischen 1 Mol Acetessigsäuremethylester und 1 Mol Phenyljodidchlorid.

In 10 *g* Acetessigsäuremethylester wurde Phenyljodidchlorid nach und nach eingetragen. Nachdem die Reaktion durch gelindes Erwärmen[3] eingeleitet war, verlief sie unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung zunächst mit freiwilliger Erwärmung, später bei künstlichem Warmhalten des Reaktionsgemisches auf 60°. Als sich auf diese Weise 27 *g* Phenyljodidchlorid gelöst hatten, schien die Reaktion etwas nachzulassen (dem molekularen Verhältnis 1:1 entsprechen 24 *g* Phenyljodidchlorid).

Im Vakuum destilliert, gingen 24 *g* eines Öles unter geringer Zersetzung des Kolbenrückstandes innerhalb eines Temperatur-

[1] Ber. d. D. chem. Ges., *26*, 305 (1893).

[2] Proc. of the Cambridge Philosophical Society, *14*, 547 (1908).

[3] Die Einwirkung des Phenyljodidchlorids auf Acetessigsäuremethylester beginnt, wie durch einen Versuch, bei dem ein Überschuß von Acetessigester mit Phenyljodidchlorid langsam erwärmt worden ist, erwiesen wurde, bei 34 bis 35° und verläuft unter Chlorwasserstoffentwicklung, ohne daß freies Chlor nachgewiesen werden kann. Toluol wurde von Phenyljodidchlorid erst bei 56 bis 66° unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff und Chlor angegriffen. Reines Phenyljodidchlorid, das schon bei niederer Temperatur etwas Chlor abgibt, zersetzte sich bei einem mit den beiden oberen parallel angestellten Versuch lebhaft und unter Verflüssigung erst bei 74 bis 76°. Nach Willgerodt [Journal für prakt. Chemie, *33*, 155 (1886)] zersetzt es sich bei dem Versuch, es bei 80° zu trocknen, und zerfällt bei 115 bis 120° sehr rasch in Jodbenzol und Chlor; nach Caldwell und Werner [Journ. chem. soc., *91*, 528 (1907)] zerfällt es zwischen 110 und 136°, und zwar hauptsächlich in *p*-Chlorjodbenzol und Chlorwasserstoff.

intervalls von 11° über. Daraus konnte bei 30 *mm* Druck ein bei 84° konstant siedender Anteil (9 *g*) ausfraktioniert werden.

I. 0·2859 *g* Substanz gaben 0·0730 *g* H_2O und 0·3808 *g* CO_2.
II. 0·1804 *g* Substanz gaben 0·0478 *g* H_2O und 0·2406 *g* CO_2.
III. 0·2177 *g* Substanz gaben nach Carius 0·2450 *g* Halogensilber, die bei Überführen in AgCl um 0·0706 *g* abnahmen.
IV. 0·3482 *g* Substanz gaben nach Carius 0·3920 *g* Halogensilber, die um 0·1128 *g* abnahmen.
V. 0·2115 *g* Substanz wurde im Einschlußrohr mit Kalilauge auf 100° erhitzt und das Chlor mit $AgNO_3$ gefällt: 0·0625 *g* AgCl.
VI. 0·2861 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1197 *g* AgJ.
VII. 0·2869 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1193 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	36·33	36·37	—	—	—	—	—
H	2·86	2·97	—	—	—	—	—
Cl	—	—	7·25	7·28	7·31	—	—
J	—	—	45·00	44·96	—	—	—
OCH_3	—	—	—	—	—	5·53	5·49

Aus diesen Zahlen läßt sich keine wahrscheinliche Formel berechnen, so daß es den Anschein hatte, daß ein konstant siedendes Gemisch vorliege. Hierüber konnte die Molekulargewichtsbestimmung Auskunft geben. Diese ergab in der Tat ein viel kleineres Molekulargewicht, als nach den Analysenresultaten möglich wäre.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Molekulargewicht
Bromoform 32·98 *g*	0·2819 *g*	0·690°	178·4
	0·5219	1·327	171·7
	0·8999	2·329	168·7
Benzol 12·42 *g*	0·4601	1·048	173·2
	0·6617	1·570	166·3
	0·9598	2·086	181·5

Sowohl die Analysen wie die Molekulargewichtsbestimmungen deuten darauf hin, daß die analysierte Fraktion ein Gemisch ist und sehr annähernd aus 2 Molen Jodbenzol und 1 Mol Monochloracetessigsäuremethylester besteht, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt.

In 100 Teilen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_5H_7O_3Cl+2C_6H_5J$
C	36·35	36·53
H	2·92	3·07
Cl.....	7·28	6·35
J.....	44·98	45·46
OCH_3.....	5·51	5·56

		Berechnet für $\frac{C_5H_7O_3Cl+2C_6H_5J}{3}$
Molekulargewicht ...	173·3	186·1

Auch der Geruch des Öles erinnert an den des Jodbenzols, ist aber daneben etwas stechend, wie der der chlorierten Acetessigester.

Es hat demnach das Phenyljodidchlorid den Acetessigsäuremethylester nach der Gleichung

$$C_5H_8O_3+C_6H_5JCl_2 = C_5H_7O_3Cl+C_6H_5J+HCl$$

chloriert. Ein Gemisch von etwa 2 Molen Jodbenzol und 1 Mol Chloracetessigsäuremethylester scheint unter dem bei der Destillation angewandten Druck konstanten Siedepunkt zu besitzen und daher in deren Verlauf isoliert worden zu sein.

Eine Wiederholung der Reaktion mit den doppelten Mengen verlief in ganz gleicher Art. Auch gelang es nicht, durch Vakuum- oder Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes eine Isolierung der Bestandteile des Gemenges zu erzielen. Bei der Destillation in einem sehr schwachen Vakuum wurden zwei Fraktionen von 5·73 und 5·16% OCH_3 erhalten.

Die Schwierigkeiten, auf die die Versuche, das Gemisch durch Destillation in seine Bestandteile zu zerlegen, stießen, werden wohl durch die geringen Siedepunktsdifferenzen

zwischen Jodbenzol und Chloracetessigsäuremethylester erklärt. Der Siedepunkt des α-Chloracetessigsäuremethylesters ist zwar nicht bekannt (daß die Chlorierung in α-Stellung erfolgt sein muß, läßt sich aus dem folgenden Versuche schließen). Da aber der α-Chloracetessigsäureäthylester unter normalem Druck bei 193° siedet und der Unterschied zwischen den Siedepunkten des Acetessigsäureäthyl- und -methylesters etwa 11° beträgt, so muß der Siedepunkt des α-Chloracetessigsäuremethylesters in der Gegend von 182°, also dem des Jodbenzols (188°) sehr nahe liegen.

Reaktion zwischen 1 Mol Acetessigsäureäthylester und 2 Molen Phenyljodidchlorid.

In einem weiteren Versuche wurde die Reaktion zwischen 2 Molekeln Phenyljodidchlorid und 1 Molekel Acetessigester untersucht. Dabei wurde statt des Acetessigsäuremethylesters der höher siedende Äthylester verwendet, weil dadurch auch ein entsprechend höher siedendes Chlorierungsprodukt zu erwarten war, das sich von dem daneben entstehenden Jodbenzol leichter durch Destillation trennen lassen würde.

Etwa 340 *g* (2 Molekel) Phenyljodidchlorid wurden in 80 *g* (1 Molekel) Acetessigsäureäthylester nach und nach eingetragen. Die Reaktion vollzog sich, während die Temperatur auf 60 bis 80° erhalten wurde, unter denselben Erscheinungen wie bei den obigen, mit Methylester angestellten Versuchen. Das Reaktionsprodukt wurde in einem Vakuum von 18 bis 25 *mm* einer wiederholten Destillation unterworfen. Hierbei fand augenscheinlich geringe Zersetzung statt, so daß einige Fraktionen von roter Farbe erhalten wurden. Von dieser ließen sie sich aber durch Schütteln mit ganz verdünnter Kalilauge leicht befreien und gingen dann als wasserhelle, höchstens schwach gelbstichige Flüssigkeit bei weiterer Destillation über. Schließlich wurde eine Fraktion (150 *g*) vom Siedepunkte 74·5 bis 75° bei 19 *mm* Druck und eine solche (25 *g*) vom Siedepunkte 96° bei 19 *mm* Druck erhalten.

Die bei 74·5 bis 75° übergehende Fraktion enthielt noch geringe Mengen Chlor. Durch Kochen und Ausschütteln mit

Kalilauge konnte sie davon befreit werden und ging nun unter einem Druck von 23 *mm* bei 79° über.

Die Analyse ergab eine auf Jodbenzol stimmende Zahl.

I. 0·4489 *g* Substanz gaben nach Carius 0·5200 *g* AgJ.
II. 0·4252 *g* Substanz gaben 0·4907 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_5J
	I	II	
J.....	62·62	62·38	62·22

Der Dampfdruck des Jodbenzols beträgt nach Joung[1] bei 80° 21·78 *mm*.

Die bei 96° siedende Fraktion gab nach wiederholter Destillation im Vakuum, bei der ihr Chlorgehalt noch ein wenig stieg, bei einem Siedepunkt von 99° unter 21 *mm* Druck folgendes Analysenresultat.

0·2049 *g* Substanz gaben nach Carius 0·2919 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Dichloracetessigester $C_6H_8O_3Cl_2$
Cl.....	35·24	35·65

Das Öl siedete unter 753 *mm* Druck bei 207°.

Der von Konrad[2] durch direktes Chlorieren des Acetessigesters und von Allihn[3] durch Behandeln des Acetessigesters mit Sulfurylchlorid erhaltene α-α-Dichloracetessigester siedet unter 760 *mm* Druck bei 205 bis 207°.

Der γ-γ-Dichloracetessigester Schlotterbecks[4] siedet unter 14 *mm* Druck bei 120 bis 121°, unter 760 *mm* Druck bei 229°.

[1] Journ. chem. soc., *55*, 503 (1889).
[2] Annalen, *186*, 232 (1877).
[3] Ber. d. D. chem. Ges., *11*, 567 (1878).
[4] Ber. d. D. chem. Ges., *42*, 2565 (1909).

Das von Wislicenus[1] dargestellte α-γ-Derivat schmilzt bei 18 bis 20° und siedet unter 15 *mm* Druck bei 118 bis 120°.

Das erhaltene Produkt war also α-α-Dichloracetessigester. Phenyljodidchlorid wirkt demnach auf Acetessigester ebenso wie die anderen bisher angewandten Chlorierungsmittel, freies Chlor und Sulfurylchlorid, ein.

Zum Schlusse fühle ich mich veranlaßt, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt für das Interesse und die Förderung, die er meiner Arbeit angedeihen ließ, meinen Dank auszusprechen.

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges., *43*, 3528 (1910).

Studien über Oxy- und Dioxybiphenyldicarbonsäuren

von

Mathäus Mudrovčić.

Aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1913.)

Isomere Dicarbonsäuren des Biphenyls sind theoretisch zwölf möglich, wovon sechs auf solche kommen, in welchen je eine Carboxylgruppe an je einem Phenyl sitzt. Von Oxybiphenyldicarbonsäuren sind im ganzen 64 Isomere ableitbar, wovon 30 mit je einer Carboxylgruppe auf je einem Phenyl.

Dioxysäuren sind selbstverständlich in noch bedeutend größerer Zahl möglich (zirka 250 bis 300).

Dem steht an bekannten Substanzen gegenüber:

Sieben Dicarbonsäuren,[1] und zwar:

Biphenyl-3, 5-Dicarbonsäure,[2] Biphenyl-2, 2′-Dicarbonsäure[3] (Diphensäure), Biphenyl-2, 3′-Dicarbonsäure (Isodiphensäure),[4] Biphenyl-2, 4′-Dicarbonsäure,[5] Biphenyl-3, 3′-Di-

[1] Die Biphenylderivate werden in der Literatur verschieden bezeichnet. Im folgenden wurde die Bezifferung nach Richter's »Lexikon der Kohlenstoffverbindungen« gebraucht.

[2] Berl. Ber., *22*, 2381; *24*, 1750.

[3] Annalen, *166*, 367: *193*, 116, 128; *196*, 50; *203*, 97; *247*, 263; *320*, 138; J. (1879), 727: Berl. Ber., *16*, 2872; *21*, 2356; *28*, 2555; *29*, 228; J. pr. [2], *32*, 359.

[4] Annalen, *193*, 155; *200*, 9.

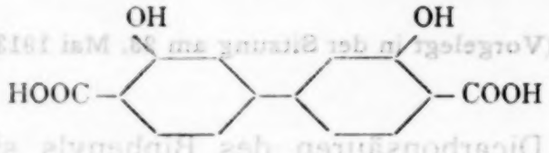
[5] Berl. Ber., *22*, 3018.

carbonsäure,[1] Biphenyl-3, 4′-Dicarbonsäure,[2] Biphenyl-4, 4′-Dicarbonsäure,[3]

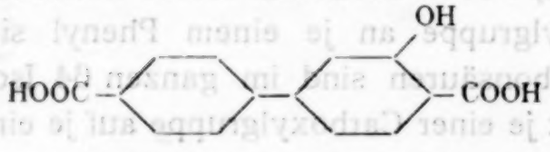
eine Oxydicarbonsäure, und zwar:
4-Oxybiphenyl-2, 2′-Dicarbonsäure,[4]

drei Dioxydicarbonsäuren, und zwar:
4, 4′-Dioxybiphenyl-2, 2′-Dicarbonsäure,[5] 4, 4′-Dioxybiphenyl-3, 3′-Dicarbonsäure,[6] 4, 4′-Dioxybiphenyl?-Dicarbonsäure.[7]

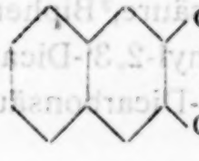
Ich habe auf Veranlassung von Prof. Goldschmiedt einige Substanzen aus dieser Gruppe und Derivate derselben dargestellt, wobei die Absicht bestand, zunächst die Säuren



und



darzustellen, um zu ermitteln, ob diese ähnliche Tautomerieerscheinungen zeigen werden wie die in gewissem Sinne analoge 2, 3-Oxynaphtoesäure



---

[1] Berl. Ber., *21*, 983; *31*, 2576; Annalen, *332*, 71.

[2] Berl. Ber., *32*, 1063 (1899).

[3] Annalen, *172*, 117; Berl. Ber., *9*, 272; *32*, 1061.

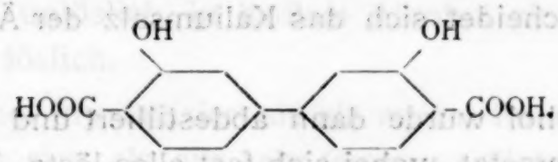
[4] J. Schmidt und R. Schall, Berl. Ber., *38*, 3769 (1905).

[5] J. Schmidt und R. Schall, Berl. Ber., *38*, 3772.

[6] Carl Bülow und Ulrich v. Reden, Berl. Ber., *31*, 2574 (1898).

[7] R. Schmitt und Kurt Kretzschmar, Berl. Ber., *20*, 2703.

3, 3′-Dioxybiphenyl-4, 4′-Dicarbonsäure



Diese Säure wird über ihre Äthersäure oder besser über ihren Ätherester dargestellt.

Zur Darstellung der Äthersäure wurde das technische Dianisidin (Kahlbaum) in salzsaurer Lösung diazotiert und nach Sandmeyer in Nitril übergeführt.

In einem Zweiliterkolben wurden am Wasserbad 50 *g* Kupfersulfat in 200 cm^3 Wasser gelöst und langsam zirka 55 *g* Cyankalium in 100 cm^3 Wasser zugegossen. In diese, auf zirka 70° erwärmte Flüssigkeit wird sehr langsam eine Lösung eingetragen, die durch Diazotieren einer Lösung von 20 *g* Dianisidin in 160 cm^3 Wasser und 40 cm^3 konzentrierter Salzsäure mit 15 *g* Natriumnitrit in 40 cm^3 Wasser dargestellt worden war. Es muß langsam eingegossen werden, um Überschäumen zu vermeiden.

Das ausfallende Nitril ist ein schokoladebraunes Pulver, das in Äther unlöslich, in Alkohol etwas löslich, leicht löslich in Anilin ist. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit violettroter Farbe.

Das nicht gereinigte, sondern nur mit Äther gewaschene Rohprodukt wog gewöhnlich zirka 27 *g*, es enthält etwas Kupfer- und andere Salze.

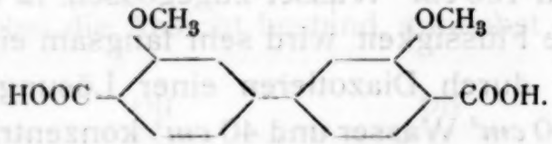
Das Nitril ist schwer verseifbar; die beste Ausbeute bekommt man durch andauerndes Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge im Silberkolben unter Rückflußkühler. Im Bombenrohr ist die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge schon nach achtstündigem Erhitzen auf 180° fast vollständig. Auch die Verseifung nach Sudborough oder Bouveault, mit 90prozentiger Schwefelsäure und Natriumnitritlösung unter Eiskühlung, kann angewendet werden, doch macht dieses Verfahren bei größeren Mengen Schwierigkeiten.

Gewöhnlich wurde das Nitril (26 bis 30 *g*) mit zirka 40 *g* Kaliumhydroxyd und 300 cm^3 95prozentigem Äthylalkohol Tag und Nacht in einem Silberkolben 70 bis 80 Stunden gekocht.

Dabei entwickelt sich fortwährend etwas Ammoniak und aus der Lösung scheidet sich das Kaliumsalz der Äthersäure zum Teil ab.

Der Alkohol wurde dann abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich fast alles löste. Die Lösung ist mehr oder weniger dunkelrotbraun gefärbt. Aus der filtrierten Lösung fällt mit Salzsäure die Äthersäure als ein amorpher, weichflockig-voluminöser, sehr schwer filtrierbarer, braun- bis grünschwarz gefärbter Körper aus.

3, 3′-Dimethoxybiphenyl-4, 4′-Dicarbonsäure



Die so gefällte Äthersäure stellt, am Wasserbad getrocknet, ein braunschwarzes, asphaltähnliches Harz dar. Gewöhnlich wog das Rohprodukt 20 bis 22 *g*. Durch oftmaliges Kochen des Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalzes und dann der freien Äthersäure in alkoholischer Lösung mit Tierkohle kann sie farblos erhalten werden.

Nachdem diese Äthersäure schwer krystallisiert, schwer löslich und zum Reinigen ungeeignet ist, wurde sie nicht als Ausgangsmaterial verwendet, sondern zuerst esterifiziert. Dieser später zu beschreibende Ätherester wurde gereinigt und aus ihm die anderen Derivate dargestellt. Es war nämlich zu erwarten, daß dieser gut krystallisieren werde, denn die 4, 4′-Biphenyldicarbonsäure ist sogar in der Literatur als amorph beschrieben; ihr Ester krystallisiert dagegen in weißen Blättchen.[1] In der Tat krystallisiert auch der 3, 3′-Dimethoxybiphenyl-4, 4′-Dicarbonsäuremethyldiester sehr gut, und zwar auch in Blättchen.

Aus diesem kann die Äthersäure durch Befeuchten mit Alkohol und vierstündigem Kochen mit starker Kalilauge rein erhalten werden.

[1] A. E. Tschitschibabin, Berl. Ber., *40*, 1810 (1907).

Die Äthersäure ist in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform praktisch unlöslich, in heißem Alkohol ziemlich und in Eisessig leicht löslich.

Aus Alkohol krystallisiert sie als weißes Pulver, das unter dem Mikroskop sich als aus sehr feinen, verfilzten Nadeln bestehend erweist.

Sie schmilzt unter Gasentwicklung bei 270 bis 271·5°.

I. 0·1508 *g* Substanz gaben 0·3522 *g* Kohlensäure und 0·0614 *g* Wasser.
II. 0·0977 *g* Substanz gaben 0·1505 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{14}H_8O_4(OCH_3)_2$
	I	II	
C	63·70	—	63·58
H	4·55	—	4·67
$-OCH_3$	—	20·34	20·54

Dikaliumsalz. Die mit wässeriger Kalilauge neutralisierte Äthersäure wird heiß mit heißem Alkohol so lange versetzt, daß die Lösung noch in der Hitze klar bleibt. Beim Abkühlen krystallisiert das Salz fast vollständig aus. Aus konzentrierten Lösungen krystallisiert es in mikroskopischen Nadeln, aus verdünnten in langen Nadeln. In Wasser ist dieses Salz sehr leicht löslich, so daß es aus Wasser nicht umkrystallisiert werden kann. Es krystallisiert mit 2 Molen Krystallwasser, von welchen die letzten Reste sehr schwer abgegeben werden.

So wurden 0·1719 *g* lufttrockenes Salz im Vakuum über 8 Stunden bei 185° getrocknet und verloren dabei nur 0·0108 *g* Wasser, entsprechend 1·408 Molen. Beim nochmaligen Erhitzen bis zu 185° blieb das Gewicht konstant. Die Kaliumbestimmung gab aber 19·98% K statt 20·68% (berechnet für das wasserfreie Salz).

0·1729 *g* wurden bei 235° im Vakuum getrocknet, und verloren dabei 0·0128 *g* Wasser, entsprechend 1·68 Molen. Erst bei 245° gab das Salz noch Wasser ab, färbte sich dabei aber schon etwas braun.

0·1729 *g* verloren 0·0150 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6K_2+2H_2O$
H_2O.....	8·67	8·70

I. 0·1534 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·0635 *g* Kaliumsulfat.
II. 0·1572 *g* wasserfreie Substanz gaben 0·0727 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{16}H_{21}O_6K_2+2H_2O$	$C_{16}H_{12}O_6K_2$
K.....	18·58	20·75	18·88	20·68

Silbersalz. Durch direktes Fällen des Kaliumsalzes mit überschüssigem Sibernitrat dargestellt, ist das Salz gelatinös, schwer filtrierbar und es gibt nach dem Trocknen im Exsikkator ganz falsche Analysen. Z. B. 33·94% Silber statt 41·83%. Beim Trocknen im Xylolbad und auch bei 170° verliert es fortwährend Wasser. Beim Stehen färbt es sich braun bis hellviolett. Dieses gelatinöse Salz wurde, nachdem es zirka 8 Tage mit Wasser im Dunkeln gestanden, längere Zeit mit Wasser kräftig gekocht. Es wird dabei, trotzdem es in Wasser unlöslich ist, krystallinisch, färbt sich aber noch mehr braun bis violett.

Es krystallisiert in Nadeln und gibt, im Exikkator getrocknet, im Tiegel geglüht, etwas zu hohen Silbergehalt (42·27% Silber statt 41·83%).

Die weiß gebliebenen Partien des gelatinösen Salzes, oder ein frisch dargestelltes stellen nach dem Kochen mit Wasser ein braunes Pulver dar, das sich aber unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erweist und genaue Analysenresultate gibt.

0·1502 *g* Salz gaben 0·0628 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6Ag_2$
Ag.....	41·81	41·83

3, 3′-Dimethoxybiphenyl-4, 4′-Dicarbonsäuredimethylester

Die rohe Äthersäure wurde über Leinenfilter abgesaugt, am Tonteller abgepreßt, am Wasserbad getrocknet, fein pulverisiert, im Exsikkator getrocknet, mit konzentrierter Schwefelsäure zum Brei angerührt und mit zirka 200 bis 300 cm^3 Methylalkohol zirka 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Dabei löst sich der größte Teil auf und im Eiskasten fällt über Nacht eine braunschwarze krystallinische Masse aus, die abgesaugt, getrocknet und mit Benzol extrahiert wird. Ungelöst bleibt die Äthersäure, anorganische Salze und die meisten Verunreinigungen. Der aus Benzol auskrystallisierte Ätherester wird dann mehrmals unter Kochen mit Tierkohle aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert.

In reinem Zustande krystallisiert der Körper in weißen, naphtalinähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 170 bis 171°. Er ist in Äther schwer löslich, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in heißem Benzol.

Derselbe Körper wurde aus der Äthersäure auch mit Diazomethan erhalten.

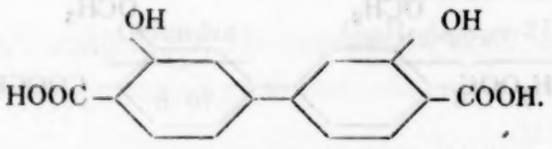
Die Ausbeute an reinem Ätherester ist 8 bis 10 *g* aus 20 *g* Dianisidin.

I. 0·1559 *g* Substanz gaben 0·3755 *g* Kohlensäure und 0·0775 *g* Wasser.
II. 0·1893 *g* Substanz gaben 0·5360 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_6O_2(OCH_3)_4$
	I.	II.	
C	65·68	—	65·42
H	5·56	—	5·49
OCH_3	—	37·37	37·59

3, 3′-Dioxybiphenyl-4, 4′-Dicarbonsäure



Sie wird sowohl aus dem Ätherester als aus der Äthersäure beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Die Entmethylierung gelingt auch mit der konstant siedenden Bromwasserstoffsäure, doch ist drei- bis vier stündiges Kochen mit einem großen Überschuß erforderlich. Bei größeren Mengen bleibt jedoch manchmal die Verseifung unvollständig.

Die Säure ist so dargestellt ein weißes, schwer lösliches, amorphes Pulver. Die Substanz ist etwas löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Alkohol. Sie kann durch Lösen in kochendem Alkohol und Versetzen mit so viel Wasser, daß die Flüssigkeit noch in der Hitze klar bleibt, durch allmähliche Ausscheidung als weißes Pulver erhalten werden, dessen krystallinische Beschaffenheit unter dem Mikroskop nicht sicher erscheint.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung intensive Violettfärbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich farblos; fällt daraus mit Wasser wieder in Flocken aus. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 318°.

Die Substanz wird beim Trocknen bis zu zirka 160 bis 165° nicht merklich leichter, enthält also kein Krystallwasser. Bei höheren Temperaturen verliert sie dagegen an Gewicht. Erst bei 245° im Vakuum bräunt sie sich ein wenig, nachdem z. B. 0·1802 *g* Substanz 0·0211 *g* an Gewicht verloren, was 2·018 Molen Wasser entsprechen würde. Gegen die Annahme von Krystallwasser sprechen die Analysen, die vor und nach dem Trocknen auf die wasserfreie Substanz stimmen. Die Säure scheint also ohne Zersetzung flüchtig zu sein.

I. 0·1516 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·3398 *g* Kohlensäure und 0·0504 *g* Wasser.

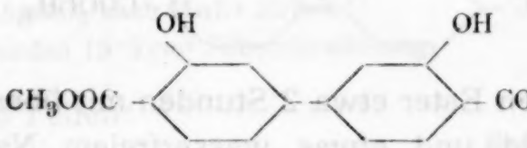
II. 0·1592 *g* bei 245° getrocknete Substanz gaben 0·3592 *g* Kohlensäure und 0·0527 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6$
	I	II	
C	61·13	61·62	61·29
H	3·72	3·70	3·68

Diese Säure löst sich beim Kochen mit Thionylchlorid erst nach zirka 2 Stunden auf. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids bleibt ein Öl zurück, das noch weiter Schwefeldioxyd und Salzsäure abgibt und nach längerem Stehen zu einer amorph aussehenden, in Benzol unlöslichen Masse erstarrt. Es ist wahrscheinlich ein Gemisch von Anhydriden, wie von H. Meyer bei der Salizylsäure beobachtet worden ist.[1]

3, 3′-Dioxybiphenyl-4, 4′-Dicarbonsäuredimethylester



Man erhält den Ester durch zirka siebenstündiges Kochen der freien Säure mit viel Methylalkohol (worin sie ebenso wie der sich bildende Ester zum größten Teil suspendiert bleibt) unter Zusatz von Schwefelsäure. Äußerlich ist am Reaktionsgemisch keine Veränderung sichtbar, jedoch ist die Veresterung ziemlich weitgehend.

Es wird abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen, mit Benzol extrahiert, welches nur den Ester löst und aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert. Der in Benzol unlösliche Rückstand (Oxysäure) kann natürlich zu weiterer Esterifizierung verwendet werden. Der Ester krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln. Er ist in heißem Benzol und Eisessig leicht löslich, in Alkohol und Äther dagegen sehr schwer.

Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung nicht. Aus Benzol zweimal umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 213 bis 215°.

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 415 (1901).

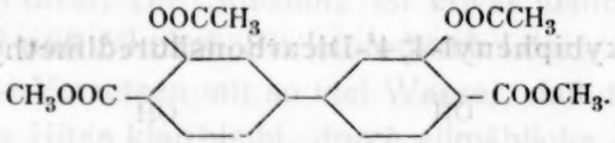
Die Schwerlöslichkeit der Substanz bringt es mit sich, daß bei der Methoxylbestimmung, in üblicher Weise ausgeführt, zu niedere Werte erhalten werden (etwa 16% statt 20·54%). Wird die Bestimmung unter Zusatz von Phenol[1] ausgeführt, dann erhält man gute Resultate.

0·1492 *g* Substanz gaben 0·2267 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_4(OCH_3)_2$
OCH_3.....	20·06	20·54

3, 3′-Diacetoxybiphenyl-4 4′-Dicarbonsäuredimethylester



Man kocht den Ester etwa 2 Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat. Nach dem Eingießen der Lösung in Wasser scheiden sich allmählich schwere Krystalle aus, indem das Anhydrid in Lösung geht. Sie können vorteilhaft aus Alkohol oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden, woraus sie sich in, dem Ätherester ähnlichen, Blättchen ausscheidet. In Alkohol ist das Acetat leicht löslich. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 140 bis 142°. Die aus der Mutterlauge durch Wasserzusatz ausfallende zweite Fraktion schmilzt bei 136 bis 138°.

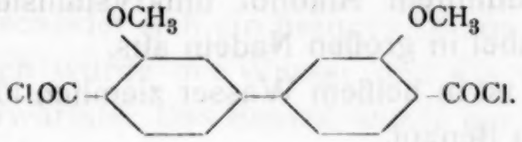
0·1652 *g* Substanz gaben 0·3763 *g* Kohlensäure und 0·0715 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_8$
C	62·13	62·16
H	4·84	4·7

[1] Weishut, Monatshefte für Chemie, *33*, 1165 (1912).

3, 3′-Dimethoxybiphenyl-4, 4′-Dicarbonsäuredichlorid



Die Äthersäure gibt im Gegensatz zur Oxysäure mit Thionylchlorid sehr glatt ein Chlorid. Sie wird vom Thionylchlorid beim Kochen schnell gelöst.

Nach dem Entfernen des Thionylchlorids bleibt ein weißer Rückstand, der in Benzol leicht löslich, in Ligroin fast unlöslich ist.

Aus Benzol umkrystallisiert, fällt er in Nadeln vom Schmelzpunkt 170° aus. Beim Stehen riecht er nach Salzsäure und der Schmelzpunkt sinkt.

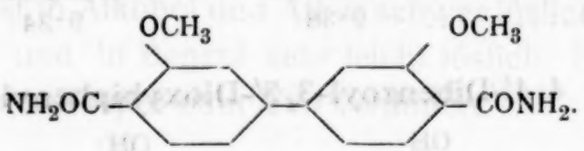
0·2730 *g* Chlorid wurden mit überschüssiger Kalilauge (zirka 50 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler KOH) gekocht, die Lösung genau neutralisiert und mit $^1/_{10}$ normalem $AgNO_3$ nach Mohr titriert.
Verbraucht wurden 15·3 *cm*³ Silbernitratlösung.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4Cl_2$
Cl.....	19·88	20·92

Der Umschlag ist unscharf und die Ungenauigkeit der Analyse wird dadurch und durch die Zersetzlichkeit des Chlorids erklärt.

3, 3′-Dimethoxybiphenyl-4, 4′-Dicarbonsäurediamid



Dieses Amid wurde dargestellt durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die benzolische Lösung des Chlorids bis zur Sättigung.

Dabei fällt sofort Salmiak und das Amid aus; in Benzol gehen nur Spuren von Amid in Lösung. Das Gemisch von

Salmiak und Amid wurde mit Wasser erwärmt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Amid krystallisiert dabei in großen Nadeln aus.

Das Amid ist in heißem Wasser ziemlich löslich; dagegen fast unlöslich in Benzol.

Die so aus verdünntem Alkohol krystallisierte Substanz enthält 1 Mol Krystallalkohol.

0·6660 *g* Substanz verloren bei 165° 0·0885 *g* Krystallalkohol.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2+C_2H_5OH$
C_2H_5OH	13·29	13·30

Die Substanz verliert den Krystallalkohol im Exsikkator über Schwefelsäure nicht.

Das krystallalkoholhältige Amid schmilzt unscharf bei 254 bis 260°, das alkoholfreie scharf bei 260 bis 261°.

0·1646 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·3746 *g* Kohlensäure und 0·0930 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

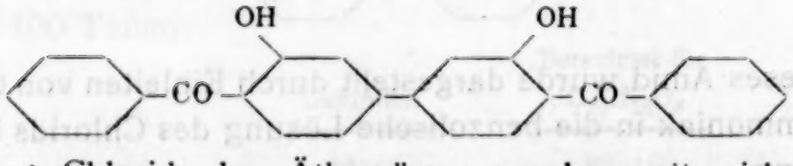
	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2+C_2H_5OH$
C	62·09	62·39
H	6·32	6·40

0·1371 *g* bei 165° getrocknete Substanz gaben 11·1 cm^3 N bei 18° und 751 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2$
N	9·38	9·34

4, 4′-Dibenzoyl-3, 3′-Dioxybiphenyl



2 *g* Chlorid der Äthersäure wurden mit zirka 50 *g* Benzol und zirka 4 bis 4·5 *g* Aluminiumchlorid 2 Stunden am Wasserbad gekocht. In der Hitze beginnt die Salzsäure-

entwicklung sofort unter Braunfärbung des Reaktionsgemisches und am Boden scheidet sich ein braunes Öl aus.

Das Gemisch wurde mit Wasser und Eis versetzt, wobei es sich etwas erwärmte. Das Benzol wurde am Wasserbad abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und das Ungelöste abgesaugt.

Der gelb gefärbte Niederschlag löst sich bis auf einen ganz kleinen Rest in Kalilauge auf, welcher wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung fällt ein gelber, flockiger Körper aus, der dekantiert, abgesaugt und auf der Tonplatte abgepreßt wurde. Aus 95prozentigem Alkohol, worin die Substanz schwer löslich ist, mit etwas Tierkohle umkrystallisiert, fällt sie als schwachgelber Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop als zu Sternchen vereinigte Nadeln erscheint. Sie krystallisiert aber auch in losen, langen Nadeln.

Die Methoxylgruppen sind durch Aluminiumchlorid verseift worden, und der Körper dürfte im wesentlichen das freie Oxyketon sein. Dafür spricht die Löslichkeit in Kalilauge, die Tatsache, daß eine Methoxylbestimmung unter Phenolzusatz nur 1·05% $-OCH_3$ ergab statt 14·69% und schließlich, daß aus dem Filtrate von der Fällung mit Kohlendioxyd auf Säurezusatz sich eine Säure abscheidet, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive Rotviolettfärbung gibt, daher wenigstens zum Teil aus Dioxydicarbonsäure bestehen muß.

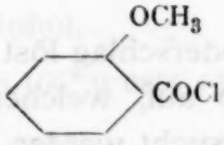
Das so dargestellte Oxyketon schmilzt bei 210 bis 213·5°, während das mit Jodwasserstoff vollständig entmethylierte und aus Alkohol umkrystallisierte bei 215·5 bis 217·5° schmilzt. Das Oxyketon ist in Alkohol und Äther schwer löslich, in Aceton ziemlich leicht und in Benzol sehr leicht löslich. Durch heiße Kalilauge wird der Körper zum Teil verändert.

0·1217 *g* Substanz gaben 0·3524 *g* Kohlendioxyd und 0·0527 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{18}O_4$
C	78·98	79·18
H	4·84	4·60

Es ist schon von Hartmann und Gattermann[1] beobachtet worden, daß das Aluminiumchlorid Phenoläther, sowie Säureester verseift, was auch technische Anwendung findet.[2] Ein dem oben beschriebenen ähnlicher Fall ist von Graebe und Ullmann[3] beobachtet worden, die aus

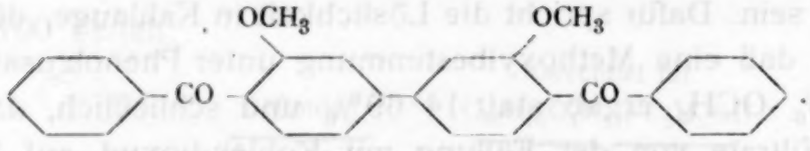


direkt das Oxybenzophenon erhielten.

Das neue Oxyketon färbt sich, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, zunächst orangerot und gibt dann eine intensiv gelbgrün fluoreszierende Lösung.

Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung des Ketons in Aceton oder Alkohol eine rotbraune Färbung.

4, 4′-Dibenzoyl-3, 3′-Dimethoxybiphenyl



Das Oxyketon läßt sich mit Diazomethan in ätherischer Suspension nicht, oder nur äußerst langsam methylieren, denn es ist keine Gasentwicklung zu beobachten und nach 24stündigem Stehen enthielt der Niederschlag nur Spuren in Lauge unlöslicher Substanz.

Die Methylierung gelingt dagegen leicht mit Dimethylsulfat. Wird das Oxyketon in kleinem Überschuß von 2normaler Kalilauge gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat geschüttelt, so verläuft die Reaktion träge und sie muß durch Anwärmen beschleunigt werden. Nach beendeter Reaktion wird alkalisch gemacht, von dem ausgeschiedenen Methoxyketon abgegossen und dieses aus Alkohol umkrystallisiert.

---

[1] Berl. Ber., *25*, 3531 (1892).

[2] Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für org.-chem. Laboratorien (3. Aufl.), p. 1171.

[3] Berl. Ber., *29*, 824 (1896).

Der Körper ist in Äther und Alkohol leicht löslich, in Benzol sehr leicht. Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen flachen Nadeln und schmilzt bei 156 bis 158°.

0·1328 *g* Substanz gaben 0·1482 *g* Jodsilber (Phenolzusatz).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{16}O_2(OCH_3)_2$
$-OCH_3$	14·73	14·69

Es war zu erwarten, daß das freie Oxyketon und das methylierte dieselbe Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure geben werde, denn auch das ?-Dibenzoylbiphenyl[1] löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter und auch schon das Benzophenon mit gelber Farbe auf.

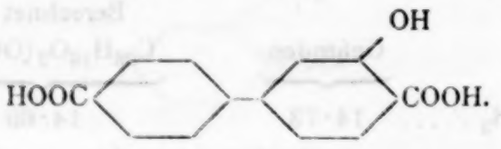
Auch sonst steht das Verhalten dieses Oxyketons nicht ohne Analogie da. Das Benzoylresorzin von Doebner[2] gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunrote, das Dibenzoylresorzin eine blutrote Färbung. Ebenso lösen sich diese Oxyketone, die sonst farblos sind, in Alkalien mit gelber Farbe; das neue gelbe Oxyketon ist auch in alkalischer Lösung viel tiefer gelb als sonst.

Die Schwierigkeit der Methylierung und die gelbe Farbe stimmen mit den Untersuchungen von Kostanecki, Graebe,[4] Herzig[5] und Tambor[6] überein, wonach die zur Carbonylgruppe orthoständige Hydroxylgruppe schwer alkylierbar und die partiell bis auf eben diese Gruppe alkylierten Derivate noch farbig, während die vollkommen ätherifizierten rein weiß sind. Das gilt auch im vollen Umfang beim 2, 3, 4-Trioxybenzophenon, beim Dibenzoylhydrochinon,[7] beim 2, 5-Dioxybenzophenon[8]

[1] N. Wolf, Berl. Ber., *14*, 2031 (1881).
[2] Annalen, *210*, 249 (1881).
[3] Berl. Ber., *26*, 71 (1893): *26*, 2902; *28*, 2309 (1895).
[4] Annalen, *349*, 204 (1906).
[5] Herzig und K. Klimosch, Monatshefte für Chemie, *30*, 527 (1909).
[6] Berl. Ber., *41*, 789 (1908); *43*, 1882 (1910).
[7] Doebner, Annalen, *210*, 264; Herzig, Monatshefte für Chemie, *30*, 527.
[8] Herzig und Hofmann, Berl. Ber., *41*, 143 (1908).

und beim neuen Oxyketon, das selbst gelb ist, der Diäther aber farblos; dagegen ist das 2,4-Dioxybenzophenon[1] (Doebner's Benzoylresorzin) trotz der orthoständigen Hydroxylgruppe farblos.

3-Oxybiphenyl-4,4'-Dibarbonsäure



Diese Säure wurde zuerst aus Oxybenzidin dargestellt. Das Oxybenzidin wurde nach der Vorschrift von A. Weinberg[2] durch Kombination von *p*-Phenolsulfosäure mit Diazobenzolchlorid erhalten. Der entstandene Azofarbstoff wird saurer Reduktion unterworfen, wodurch zugleich Benzidinumlagerung bewirkt wird. Dann wird die Sulfogruppe durch Erhitzen mit Wasserdampf unter Druck abgespalten.

Dieses Oxybenzidin wurde nach Sandmeyer in das Nitril übergeführt, dieses verseift und die Lösung mit Tierkohle gekocht. Dabei wurde tatsächlich, aber in minimaler Ausbeute, die erwartete Oxysäure erhalten, was durch Vergleich mit den Eigenschaften der später in größerer Menge dargestellten Säure festgestellt werden konnte.

Bei den nächsten Versuchen wurde darum vom Äthoxybenzidin ausgegangen, wobei bessere Ergebnisse erzielt worden sind.

Der Firma Cassella & Comp., welche Herrn Prof. Goldschmiedt eine reichliche Menge dieses Präparates zur Verfügung gestellt hat, sei auch an dieser Stelle hierfür der Dank ausgesprochen.

Mit diesem technischen Äthoxybenzidin wurde genau so verfahren wie mit Dianisidin. Das Nitril hat jedoch ein etwas anderes Aussehen. Es ist schwarz, schwammig, porös und zu Klumpen zusammengeschmolzen. Es wurde genau so lange verseift wie das Nitril aus Dianisidin und die resultierende

[1] E. Fischer, Annalen, *371*, 317 (1910).

[2] Berl. Ber., *20*, 3171 (1887).

Äthersäure hat dasselbe Aussehen; sie gibt aber keinen krystallinischen Ätherester.

Wahrscheinlich ist dieser Ätherester so leicht löslich, daß er in so unreinem Zustand überhaupt nicht zum Krystallisieren gebracht werden kann, denn diese Oxysäure und ihre Derivate sind überhaupt viel leichter löslich, als die oben beschriebene Dioxysäure und deren Derivate. Nachdem der Ester der Dioxysäure viel schwerer löslich ist als deren Ätherester, so durfte erwartet werden, daß auch bei der Monooxysäure ähnliche Verhältnisse sich ergeben werden und daher der Ester für die Reinigung günstigere Bedingungen liefern werde.

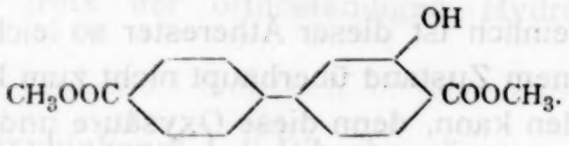
Es wurde daher die rohe pulverisierte Äthersäure mit der zirka dreifachen Menge Jodwasserstoffsäure (1·7) und etwas rotem Phosphor durch zirka achtstündiges Erhitzen auf 150 bis 160° im Bombenrohr entäthyliert. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser herausgespült, verdünnt und abgesaugt. Der Niederschlag wird mit Soda erwärmt, filtriert und im Filtrat die Säure mit Salzsäure gefällt.

Die Substanz ist jetzt gewöhlich heller gefärbt als vor dem Entäthylieren. Wahrscheinlich werden die Farbstoffe durch die Jodwasserstoffsäure reduziert.

Leichter und mit besserer Ausbeute gelangt man zum Ziel, wenn man die rohe Ätersäure in dem gleichen Gewicht Phenol[1] löst und mit der zirka dreifachen Menge Jodwasserstoffsäure (1·7) im Kolben unter Rückfluß verseift. Nach einigen Stunden wird der Kolbeninhalt mit Soda alkalisch gemacht, gekocht und abgekühlt. Das Phenol wird nicht mit Wasserdampf abgetrieben, weil es viel Verunreinigungen gelöst enthält, sondern es wird die wässerige Phase vom Phenol abgegossen und mehrmals über Glaswolle und Asbest filtriert. Aus der Sodalösung wird die Säure mit Salzsäure gefällt, heiß abgesaugt, am Tonteller abgepreßt und getrocknet.

[1] Der von Weishut bei der Methoxylbestimmung empfohlene Phenolzusatz hat sich da auch präparativ bewährt.

3-Oxybiphenyl-4, 4′-Dicarbonsäuredimethylester



Die rohe Säure wird gepulvert, mit konzentrierter Schwefelsäure angerührt, mit Methylalkohol versetzt und 5 bis 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Schon während des Kochens scheiden sich Krystalle des Esters ab. Es wird abgekühlt, abgesaugt und mit Benzol extrahiert. Der Ester krystallisiert aus und wird dann mehrmals aus gewöhnlichem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert.

In reinem Zustand stellt der Ester weiße, glänzende, lange Nadeln oder auch Blättchen vom Schmelzpunkt 168° dar. Aus konzentrierten alkoholischen Lösungen krystallisiert er in Blättchen, aus verdünnten in Nadeln. Durch Impfen der Lösung kann die Krystallform bestimmt werden. Er ist in heißem Äther ziemlich leicht, in Alkohol leicht und in Benzol sehr leicht löslich.

I. 0·1552 *g* Substanz gaben 0·3828 *g* Kohlendioxyd und 0·0699 *g* Wasser.
II. 0·2034 *g* Substanz gaben 0·3362 *g* Jodsilber.

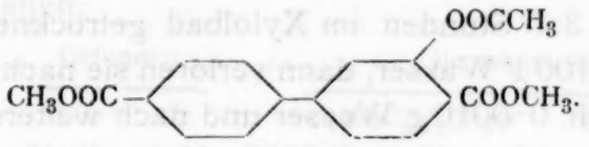
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8O_3(OCH_3)_2$
	I.	II.	
C	67·26	—	67·12
H	5·04	—	4·93
$-OCH_3$	—	21·82	21·68.

Da man zwischen dieser Oxybiphenylsäure und der 2,3-Oxynaphthocsäure eine Analogie vermuten konnte, wurde, trotzdem dieser Ester farblos ist, mit ihm ein Kondensationsversuch mit Benzaldehyd nach der Vorschrift von Franz Friedl[1] unternommen. Dabei wurde der Ester unverändert zurückgewonnen.

[1] Monatshefte für Chemie, *31*, 917 bis 932 (1910).

3-Azetoxybiphenyl-4, 4′-Dicarbonsäuredimethylester



Dieses Acetat wird auf dieselbe Weise erhalten wie das Diacetat des oben beschriebenen Dioxysäureesters.

Am besten wird es aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Aus nicht zu konzentrierten Lösungen fällt es in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 119° aus.

Es ist in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich; viel leichter als der Oxyester.

0·1657 *g* Substanz gaben 0·4005 *g* Kohlendioxyd und 0·0752 *g* Wasser

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6$
C	65·92	65·84
H	5·07	4·92

3-Oxybiphenyl-4, 4′-Dicarbonsäure

Bei der Verseifung des Esters mit Jodwasserstoffsäure oder Kalilauge entsteht die Säure als ein weißes, scheinbar amorphes Pulver. Die Substanz ist in Methyl- und Äthylalkohol-Eisessig und Essigäther löslich; in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und auch in Wasser fast unlöslich. Aus Methylalkohol oder Eisessig krystallisiert sie in mikroskopischen Nadeln. Die alkoholische Lösung gibt eine violette Eisenchloridreaktion.

Die Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei 324 bis 325°. Aus wasserhältigem Methylalkohol krystallisiert sie mit einem Mol Krystallwasser in kleinen Nadeln, die schon an der Luft etwas verwittern; die letzten Reste des Krystallwassers werden aber selbst bei höherer Temperatur nur langsam abgegeben.

Die Krystallwasserbestimmung nahm nachstehenden Verlauf: 0·2102 *g* der im Exsikkator gestandenen Substanz wurden zuerst zirka 3·5 Stunden im Xylolbad getrocknet; dabei verloren sie 0·0100 *g* Wasser, dann verloren sie nach 1·5 Stunden bei 170° noch 0·0010 *g* Wasser und nach weiteren 5 Stunden betrug der Gewichtsverlust 0·0008 *g*.

0·2102 *g* Substanz verloren also 0·0118 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5+H_2O$
H_2O	5·62	6·52

I. 0·1794 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·4018 *g* Kohlendioxyd und 0·0755 *g* Wasser.

II. 0·1467 *g* 15 Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure gestandene Substanz gaben 0·3298 *g* Kohlendioxyd und 0·0589 *g* Wasser.

III. 0·1418 *g* bei 170° getrocknete Substanz gaben 0·3392 *g* Kohlendioxyd und 0·0510 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{10}O_5+H_2O$	$C_{14}H_{10}O_5$
C	61·08	61·34	65·24	60·87	65·11
H	4·70	4·49	4·02	4·38	3·91

Dikaliumsalz. Die Säure wird mit Kalilauge neutralisiert, die Lösung stark eingedampft und heiß mit heißem Alkohol versetzt, wobei das Salz in kleinen feinen Nadeln ausfällt. Enthält die Lösung zu viel Wasser, so wird das Salz auch durch viel Alkohol nicht zur Abscheidung gebracht und es fällt auch beim Stehen in der Kälte nicht aus. Es krystallisiert mit einem Mol Krystallwasser.

0·1573 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 165° im Vakuum 0·0086 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_5K_2.H_2O$
H_2O	5·46	5·14

I. 0·1266 *g* lufttrockenes Salz gaben 0·0620 *g* Kaliumsulfat.
II. 0·1485 *g* bei 165° getrocknetes Salz gaben 0·0770 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{14}H_8O_5K_2.H_2O$	$C_{14}H_8O_5K_2$
K	21·98	23·27	22·20	23·39

Disilbersalz. Durch direktes Fällen des Kalisalzes mit Silbernitrat entsteht ein gelatinöses Salz, das nach längerem Kochen mit Wasser pulverig zu Boden fällt, ohne daß auch unter dem Mikroskop krystallinische Beschaffenheit mit voller Sicherheit erkannt werden könnte. Makroskopisch ist es ein hellbraunes Pulver, das kein Krystallwasser enthält.

0·1216 *g* Substanz gaben 0·0558 *g* Silber.

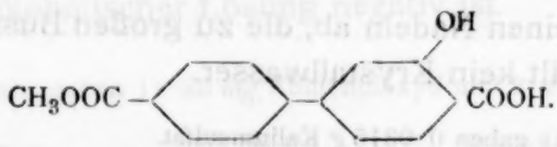
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_5Ag_2$
Ag	45·88	45·72.

Die isomeren Estersäuren der 3-Oxybiphenyl-4,4′-Dicarbonsäure.

Infolge der asymmetrischen Struktur der Säure kann sie zwei isomere Estersäuren liefern, welche ich mich bemüht habe darzustellen, wobei ich mich an die reichen Erfahrungen hielt, welche in den Arbeiten Wegscheider's und seiner Schüler auf diesem Gebiet niedergelegt sind; insbesonders auch bei der Oxyterephtalsäure.[1]

Die β-Estersäure oder 3-Oxybiphenyl-4-Carbonsäure-4′-Carbonsäuremethylester



2·27 *g* Neutralester wurden in zirka 150 cm^3 Methylalkohol suspendiert und mit 4 cm^3 einer doppeltnormalen Kalilauge

[1] R. Wegscheider und K. Bittner, Monatshefte für Chemie, *21*, 646 (1900).

(entsprechend 0·4488 *g* Kaliumhydroxyd: 1 Mol auf 1 Mol) bis zur neutralen Reaktion gekocht, was nach zirka 3·5 Stunden erreicht war. Ein Teil des Salzes scheidet sich dabei aus. Jetzt wurde das Gemisch mit dem zirka vier- bis fünffachen Volumen Wasser verdünnt, am Wasserbad angewärmt und vom unverseiften Neutralester (0·4 *g*) abfiltriert.

Im Eiskasten krystallisiert der größte Teil der Estersäure als Kaliumsalz aus. Aus dem in Lösung gebliebenen Gemisch der Kaliumsalze der Estersäure und der freien Oxysäure kann die Estersäure nach dem Fällen mit Salzsäure durch Kochen mit Benzol extrahiert werden, denn die freie Säure ist in Benzol unlöslich.

Die Estersäure ist in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Äther leicht löslich. Sie krystallisiert aus Alkohol oder verdünntem Alkohol in Blättchen, aus Benzol in sehr kleinen, schönen, langen Nadeln.

Diese Estersäure gibt, in Alkohol gelöst, mit Eisenchlorid eine intensive Violettfärbung, was beweist, daß die dem Hydroxyl nicht benachbarte Carboxylgruppe esterifiziert ist.

Sie schmilzt unter Gasentwicklung bei 240 bis 241·5°.

0·1310 *g* Substanz gaben 0·1125 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_4(OCH_3)$
$-OCH_3$	11·34	11·40.

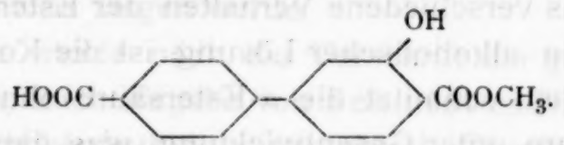
Kaliumsalz. Dieses Salz wurde, wie oben beschrieben, bei der Darstellung der Estersäure direkt erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und kann aus Wasser sehr gut umkrystallisiert werden. Es scheidet sich daraus in mikroskopischen, feinen Nadeln ab, die zu großen Büscheln vereinigt sind. Es enthält kein Krystallwasser.

0·1119 *g* Substanz gaben 0·0315 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_5K$
K	12·63	12·60

Die α-Estersäure oder 3-Oxybiphenyl-4-Carbonsäuremethylester-4′-Carbonsäure



1·482 *g* Oxysäure wurden mit wässeriger Kalilauge neutralisiert. Die Säure löst sich erst beim Eintritt der neutralen Reaktion auf. Zu der so neutralisierten Säure wurde die gleiche Menge Oxysäure zugesetzt und einen ganzen Tag gekocht, weil sich die in Wasser unlösliche Säure langsam mit dem neutralen Kaliumsalz in Lösung umzusetzen scheint. Dann wurde das Gemisch zur Trockne eingedampft und mit großem Überschuß (30 *g*) von Jodmethyl durch 18 Stunden im Bombenrohr auf 125° erhitzt.

In verdünntem Ammoniak ist fast alles löslich.

Die ammoniakalische Lösung wurde mit Salzsäure gefällt; das Gemisch der freien Säure und Estersäure getrocknet und mit Benzol gekocht. Aus Benzol krystallisiert nach starkem Verdunsten des Lösungsmittels die Estersäure in Nadeln, die bei 215 bis 216° ohne Zersetzung schmelzen. Diese Estersäure gibt im Gegensatz zu den anderen mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Sie ist in Benzol, Alkohol, Chloroform und Äther leicht löslich.

Die Ausbeute an dieser Estersäure war sowohl bei diesem als auch bei einem anderen Versuch, wo mit Jodmethyl und Methylalkohol durch 24 Stunden im Bombenrohr auf 135° erhitzt wurde, minimal und es kann daher nicht verbürgt werden, daß sie vollkommen rein gewesen ist; jedenfalls aber ist sie frei von der isomeren Estersäure gewesen, weil die Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung negativ ist.

4·855 *mg* Substanz gaben 11·85 *mg* Kohlendioxyd und 2·01 *mg* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_5$
C	66·57	66·16
H	4·63	4·44.

Diese Mikroverbrennung nach Pregl hat Herr K. Drechsler ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danke.

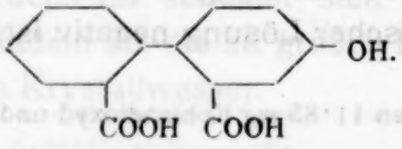
Durch das verschiedene Verhalten der Estersäuren gegen Eisenchlorid in alkoholischer Lösung ist die Konstitution gegeben. Außerdem schmilzt die α-Estersäure ohne Zersetzung, die β-Estersäure unter Gasentwicklung, was darauf hindeutet, daß die β-Estersäure eine Salizylsäure ist, welche bekanntlich, rasch erhitzt Kohlendioxyd abspaltet.

Ob die β-Estersäure in Chloroform leichter löslich sei, wie es bei β-Oxyterephtalsäure der Fall ist, konnte, bei der geringen verfügbaren Menge von α-Estersäure, nicht festgestellt werden.

Bei der Einwirkung von Jodalkyl auf das saure Salz entsteht also wie immer die α-Estersäure.[1] Bei der partiellen Verseifung des Diesters mit Kalilauge verhält sich diese Oxybiphenyldicarbonsäure wie die Oxyterephthalsäure: es wird dasjenige Carboxyl zuerst verseift, wo sterische Hinderungen stärker wirksam sind; während gewöhnlich das Umgekehrte der Fall ist.

Ob diese Säure auch, wie die Oxyterephthalsäure, eine Ausnahme von der von Wegscheider[2] aufgestellten Regel darstellt, wonach bei der Einwirkung von Alkalien auf Neutralester jenes Carboxyl zuerst verseift wird, welches bei der Esterifizierung mit Salzsäure oder Schwefelsäure zuerst esterifiziert wird, so daß verschiedene Estersäuren entstehen, kann nicht gesagt werden, denn es wurde mit Salzsäure nicht versucht und mit Schwefelsäure nur mit unreiner Substanz in der Hitze und mit viel Schwefelsäure, wobei nur der Neutralester erhalten werden konnte.

p-Oxydiphensäure (4-Oxybiphenyl-2, 2′-Dicarbonsäure)



Diese Säure ist von den Entdeckern J. Schmidt und R. Schall[3] als gelb beschrieben worden. Aus diesem Grunde

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 142; *18*, 630 (1897).

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 148 (1895).

[3] Berl. Ber., *38*, 3769 (1905).

hatte sie mein Interesse erweckt, da sich vermuten ließ, daß sie, falls die Angabe richtig war, wie die 2, 3-Oxynaphthoesäure Ketoenoltautomerie zeigen werde.

Die Säure wurde nach der Vorschrift der genannten Autoren aus dem, nach Angabe von Schmidt und Austin,[1] bereiteten 2-Nitrophenanthrenchinon durch Überführung in die 4-Nitrodiphensäure, Reduktion zur Aminodiphensäure und darauf folgende Diazotierung und Verkochung dargestellt.

Ich erhielt auf diese Weise tatsächlich eine hellgelb gefärbte Säure vom Schmelzpunkt 245 bis 246° wie Schmidt und Schall. Durch Kochen mit Tierkohle läßt sich diese Säure nicht entfärben. Überschüssiges Bleiacetat fällt einen gelblichen, flockigen Niederschlag aus, der in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde.

Das Filtrat vom Schwefelblei wurde eingedampft; dabei krystallisierte eine bedeutend heller gefärbte Säure. Farblos konnte sie auf diese Weise jedoch nicht erhalten werden.

Bei dem Versuch die gelbe Säure (freie Säure, weil Ester nicht darstellbar[2]) mit Benzaldehyd nach F. Friedl[3] unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff zu kondensieren, fiel über Nacht im Eiskasten aus der Benzaldehydlösung ein farbloser Körper aus, der sich nach dem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und nach seinen Löslichkeitsverhältnissen als unveränderte Säure erwies.

Die Entfärbung gelingt auch ohne Anwendung von Chlorwasserstoff durch einfaches Umkrystallisieren aus Benzaldehyd oder auch durch Fällen mit Benzol aus Benzaldehydlösung, wobei die Mutterlauge gelb bleibt, was beweist, daß der beigemengte Farbstoff in Lösung bleibt und nicht eine Entfärbung durch chemische Reaktion eintritt. Die entfärbte Säure schmilzt um etwas höher als die gelb gefärbte (zirka 0·5°).

[1] Berl. Ber., *36*, 3731 (1903).

[2] J. Schmidt und R. Schall, Berl. Ber., *38*, 3770 (1905).

[3] Monatshefte für Chemie, *31*, 917 (1910).

Über die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Benzylidenacetoxim

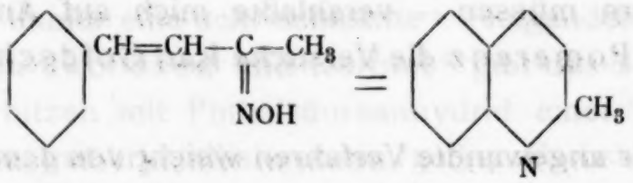
von

Dr. **H. Burstin.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1913.)

Der naheliegende Versuch, vom Benzylidenacetoxim durch Wasserabspaltung zum α-Methylchinolin zu gelangen, veranlaßte Zelinsky,[1] die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf dieses Oxim zu studieren.



Als wasserentziehendes Agens verwendete er zuerst Acetylchlorid, erhielt jedoch statt der erwarteten Base das Acetylderivat des Benzylidenacetoxims. Erhitzen des Oxims für sich oder mit konzentrierter Schwefelsäure führte ebenfalls nicht zu dem gewünschten Ziele. Phosphorpentoxyd wirkte auf das Oxim bei 100° sehr energisch ein. Es gelang Zelinsky, aus dem Reaktionsprodukt eine Base abzuscheiden, deren Ausbeute jedoch so gering war, daß auf eine nähere Untersuchung derselben verzichtet werden mußte.

---

[1] Berl. Ber., *20*, 922.

Einige Jahre später nahm Karl Goldschmidt[1] die Versuche Zelinsky's wieder auf. Zum Verständnis der weiteren Ausführungen muß hier hervorgehoben werden, daß dieser Forscher kurze Zeit vorher in Gemeinschaft mit E. Bamberger[2] durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Zimtaldoxim statt Chinolin Isochinolin erhalten hatte. Das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren wandte nun Karl Goldschmidt auch beim Benzylidenacetoxim an. Das mit Infusorienerde gemengte Oxim wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd erwärmt, das Reaktionsprodukt in Natronlauge gegossen, mit Wasserdampf überdestilliert und das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem ätherischen Auszug fällte Goldschmidt nach dem Abdestillieren des Äthers die basischen Bestandteile mit Pikrinsäure und reinigte das Pikrat durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser. Aus der Analyse und dem Schmelzpunkte des Pikrates sowie aus den Eigenschaften der aus dem Pikrat freigemachten Base schloß Karl Goldschmidt, daß der von ihm erhaltene Körper mit dem Isochinolin identisch ist.

Der merkwürdige Verlauf dieser Reaktion — normalerweise hätte das Benzylidenacetoxim α-Methylchinolin oder nach vorhergegangener Beckmann'scher Umlagerung α-Methylisochinolin liefern müssen — veranlaßte mich auf Anregung von Herrn Prof. Pomeranz die Versuche Karl Goldschmidt's zu wiederholen.

Das von mir angewandte Verfahren weicht von dem Goldschmidt's nur insofern ab, als ich das saure Reaktionsprodukt von der Einwirkung des Phosphorpentoxyds auf das Benzylidenacetoxim vor dem Zusatz von Alkali durch Abblasen mit Wasserdampf von den flüchtigen Bestandteilen befreite und die hierauf abgeschiedene Base abdestillierte. Die über Ätzkali getrocknete Flüssigkeit destilliert unzersetzt zwischen 240 und 250°, riecht chinolinähnlich und erstarrt — im Gegensatze zu den Angaben Karl Goldschmidt's — selbst bei —15° nicht. Ein Teil der Substanz wurde mit Platinchlorwasserstoffsäure in das Platin-

[1] Berl. Ber., *28*, 818.

[2] Berl. Ber., *27*, 1954.

doppelsalz übergeführt und dieses im Toluolbad getrocknet. Die Platinbestimmung in drei von verschiedenen Darstellungen stammenden Proben des Platindoppelsalzes ergab folgendes Resultat:

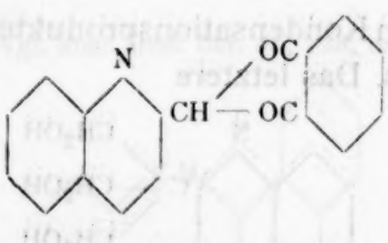
I. 0·1145 *g* trockenes Pt-Doppelsalz hinterließen 0·0320 *g* Pt.
II. 0·2061 *g* trockenes Pt-Doppelsalz hinterließen 0·0582 *g* Pt.
III. 0·2199 *g* trockenes Pt-Doppelsalz hinterließen 0·0628 *g* Pt.

In 100 Teilen:

I. Platin..... 27·94
II. Platin..... 28·23
III. Platin..... 28·55

Da der Platingehalt der drei Doppelsalzproben zwischen dem des Isochinolins — 29·21% —, dessen Bildung in diesem Falle nach den Angaben Karl Goldschmidt's sehr wahrscheinlich ist, und dem seines Homologen oder des α-Methylchinolins — 28·04% — liegt, vermutete ich, daß die von mir erhaltene Base ein Gemisch von Isochinolin mit seinem Homologen oder mit α-Methylchinolin sei. Um die Frage nach der Natur des Gemisches zu entscheiden, verfuhr ich mit Rücksicht auf die geringe Menge der verfügbaren Substanz — die Ausbeute an Base ist immer eine sehr schlechte — folgendermaßen.

Nach Jacobsen und Reimer[1] gibt das α-Methylchinolin beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid einen sehr charakteristischen, gut krystallisierenden, gelben Farbstoff, das Chinophthalon.



Wenn daher das von mir erhaltene Basengemisch mit Phthalsäureanhydrid diese Verbindung lieferte, so war damit der Beweis erbracht, daß in dem Gemische α-Methylchinolin zugegen ist. Zu diesem Behufe erhitzte ich 0·3 *g* des Basen-

[1] Berl. Ber., *16*, 1082, 2602.

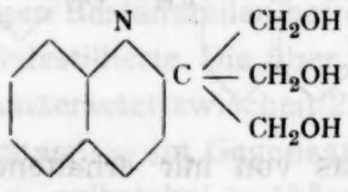
gemisches mit Phthalsäureanhydrid und laugte dann den Inhalt des Kölbchens mit warmem Alkohol aus. Die nach dem Abdunsten des Alkohols zurückbleibende Krystallmasse löste ich in konzentrierter Schwefelsäure und goß die Lösung in Wasser. Der dabei ausfallende gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle schmolzen bei 237° (unkorrigiert).

Jacobsen und Reimer fanden als Schmelzpunkt des Chinophthalons 234 bis 235°. Eibner und Merkel,[1] die durch Befreiung des Chinophthalons von Spuren eines Isomeren ein etwas reineres Präparat erhielten, geben den Schmelzpunkt des Chinophthalons zu 239 bis 240° an.

Die von mir auf die beschriebene Weise erhaltene Verbindung sublimiert, wie dies auch Jacobsen und Reimer angeben, in prachtvollen, goldgelben Nadeln.

Um mir noch auf andere Weise Sicherheit über die Anwesenheit von α-Methylchinolin in dem Gemische zu verschaffen, suchte ich das erstere in die entsprechende Carbonsäure überzuführen. Da das α-Methylchinolin auch bei vorsichtiger Oxydation nur schwer in guter Ausbeute in die α-Chinolincarbonsäure übergeführt werden kann — Kaliumpermanganat zerstört in den α-Alkylchinolinen den Pyridinkern, wobei Säurederivate der *o*-Amidobenzoesäure entstehen, und die Oxydation mittels Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure liefert die Carbonsäure nur in sehr schlechter Ausbeute — schlug ich folgenden Weg ein.

W. Koenigs[2] erhielt durch Einwirkung von Formaldehyd auf α-Methylchinolin Kondensationsprodukte mit 1, 2 und 3 Molekülen des Aldehyds. Das letztere



liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure in sehr guter Ausbeute die α-Chinolincarbonsäure. Um zu diesem Kondensations-

[1] Berl. Ber., *35*, 2297.

[2] Berl. Ber., *32*, 223.

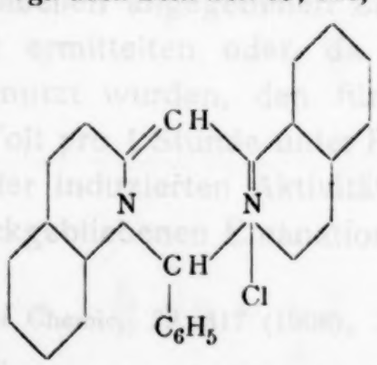
produkte zu gelangen, schloß ich 0·8 *g* des Basengemisches mit 3 *cm*³ einer 40prozentigen Formalinlösung und etwas Alkohol in ein Glasrohr ein und erwärmte dieses 45 Stunden am Wasserbade. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der Inhalt auf dem Wasserbad eingeengt und mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft, bis eine herausgenommene Probe mit Ammoniak keine Trübung gab. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser aufgenommen, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erwärmt und hierauf die durch Oxydation entstandene Säure mit Bleiacetat gefällt. Die aus dem Bleisalze mit Schwefelwasserstoff in der üblichen Weise freigemachte Säure schmolz, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und vorherigem Trocknen, bei 156° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Die wässerige Lösung der Säure wurde durch Eisenvitriol rot gefärbt. Der Schmelzpunkt sowie das Verhalten der Säure gegen Ferrosalze charakterisieren dieselbe als α-Chinolincarbonsäure.

Durch die Bildung von Chinophthalon und α-Chinolincarbonsäure aus dem von mir erhaltenen Basengemisch ist erwiesen, daß in demselben α-Methylchinolin zugegen ist. Nach diesem Befunde war noch zu entscheiden, ob die Angabe Karl Goldschmidt's, daß aus Benzylidenacetoxim durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd Isochinolin entsteht, auf Richtigkeit beruhe.

Wenn die von mir erhaltene Base ein Gemisch von Isochinolin und α-Methylchinolin ist, müßte dieselbe mit Benzotrichlorid in Gegenwart von Zinkchlorid Isochinolinrot[1] liefern.

[1] Berl. Ber., *20*, 9. Vgl. auch Berl. Ber. *43*, 128, und *45*, 3446.

Isochinolinrot



entsteht nur aus Isochinolin und α-Methylchinolin unter Einwirkung von Benzotrichlorid und Zinkchlorid.

Tatsächlich erhielt ich beim Erwärmen eines kleinen Teiles meiner Base mit Zinkchlorid und Benzotrichlorid auf 140° eine schön rot gefärbte Masse. Dieselbe wurde eine Zeitlang mit Kalkmilch gekocht, die Flüssigkeit eingedampft, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Das Filtrat zeigte, wie dies für Isochinolinrotlösungen angegeben wird, charakteristische Fluoreszenz. Nach einiger Zeit schieden sich rotbraune, grünlichgelb fluoreszierende Krystalle aus.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Benzylidenacetoxim außer dem bereits von Karl Goldschmidt nachgewiesenen Isochinolin auch das bei normalem Verlauf der Reaktion zu erwartende α-Methylchinolin entsteht.

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. C. Pomeranz, herzlichst dafür zu danken, daß er diese Arbeit durch zahlreiche Anregungen und Ratschläge gefördert hat.

Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols

(V. Mitteilung)

von

Max Bamberger und **Karl Krüse.**

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien und aus dem Physikalischen Kabinett des k. k. Reformrealgymnasiums in Bozen.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1913.)

Im nachstehenden finden sich die Resultate der im Jahre 1912 ausgeführten Arbeiten über die Radioaktivität der Mineralquellen Tirols zusammengestellt.

Zur Bestimmung der Radioaktivität dienten das Engler'sche Fontaktoskop[2] sowie das Fontaktometer[3] von Mache und Meyer.

Die in den Tabellen angegebenen Zahlen geben den für 1 *l* Wasser direkt ermittelten oder, da in Fällen geringere Wassermassen benutzt wurden, den für 1 *l* umgerechneten Potentialabfall in Volt pro 1 Stunde unter Berücksichtigung des Normalverlustes, der induzierten Aktivität sowie der im Versuchswasser zurückgebliebenen Emanation an.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *29*, 317 (1908); *31*, 221 (1910); *32*, 797 (1911); *34*, 403 (1913).

[2] Kapazität der Elektroskope Nr. 2220 und 2211: 13·9 und 13·4.

[3] Kapazität des Elektroskops Nr. 2733 betrug 10·8.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust und induzierte Aktivität pro Liter und Stunde	Macheeinheiten $i \times 10^3$
		1912					
Arzl	Pitztal	17. VIII.	Neue Wasserleitung[1] I. Quelle ..	8·0°	Dolom. Kalk	303·7	3·90
»	»	17. »	» » [2] III. » ..	8·5	»	249·0	3·20
»	»	17. »	» » [3] II. » ..	8·5	»	98·0	1·26
»	»	25. »	» » [4] IV. und V. Quelle ..	7·0	»	259·0	3·26
Piller	»	19. »	»Kaltes Wasserl« beim Gemeinde-Sägewerk	5·0	Phyllit, hornblendehältig	863·0	11·11
»	»	19. »	II. Quelle beim Gemeinde-Sägewerk.....	8·0	Gneiß	411·0	5·29
Stangwies bei Wenns	»	19. »	Quelle auf der Wiese	9·0	Quarz	188·0	2·42
Piller	»	23. »	Wasser vom Kalten Bach, Quelle am Schroffen.....	—	Gneis	0·0	0·0
Ried	»	26. »	Bachmaidl's »Wasserle«	8·0	Gneis und Hornblendeschiefer	209·0	2·69
»	»	26. »	Grubenwasserle	10·0	Gneis	0·0	0·0

»	»	26. »	Goldbrunnen	7·0	Phyllit	99·0	1·26
»	»	26. »	»Leiterwasserle«	9·0	»	312·0	4·02
»	»	26. »	Schafklamml-Brünnl	8·2	Gneis	547·0	7·16
Imsterau	Oberinntal	29. »	Quelle am Wege nach Imsterau	8·0	Tonschiefer	144·0	1·85
»	»	29. »	Brunnen beim Plungger	10·3	Kalk	974·0	12·54
»	»	29. »	Brunnen im Unterhof[5]	8·9	Dolomitischer Kalk	1576·0	20·28
»	»	29. »	Quelle des Brunnens beim Oberhof	7·0	Kalk	120·0	1·54
»	»	29. »	Ensfeld	10·0	Grünschiefer	282·0	3·63
»	»	29. »	Große Tuffquelle	7·5	Kalktuff	0·22	0·03
»	»	29. »	Kleine Tuffquelle	7·5	Kalk	122·0	1·57
»	»	29. »	Untere Tuffquelle	8·5	Tonschiefer	0·0	0·0
Bad Froy	Villnößtal	9. X.	Magenquelle (großes Bassin)[6]	7·5	Graphitischer Phyllit	2244·0	28·84
»	»	9. »	» (kleines Bassin)[7]	7·5	»	1539·5	19·8
»	»	9. »	» unter kleinem Bassin hervorbrechend[8]	7·5	»	2052·0	27·0

[1] Aus 12 *m* langem Stollen.
[2] Aus 4 *m* langem Stollen.
[3] Aus 12 *m* langem Stollen.
[4] Aus 14 *m* langem Stollen.
[5] Ergiebigkeit 15 Minuten-Liter.
[6] Ergiebigkeit 6·6 Minuten-Liter.
[7] Ergiebigkeit 2 Minuten-Liter.
[8] Ergiebigkeit 4 Minuten-Liter.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust und induzierte Aktivität pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1912					
Villnößerschlucht	Villnößtal	9. X.	I. Starke Eisenquelle	6·1°	Quarzitschiefer	2898·0	37·30
»	»	9. »	II. » » (Spalte rechts)	6·0	Graphitquarzit	5692·0	73·26
»	»	9. »	II. » » (» »)	6·0	»	5144·0	66·20
»	»	9. »	II. » » (rückwärts) ..	6·0	»	6922·0	89·08
»	»	9. »	II. » » (») ..	—	»	6463·0	83·20
»	»	9. »	II. » » (Spalte links).	6·0	»	6171·0	79·40
»	»	9. »	Magnesiumquelle bei Duregger ..	—	Phyllit	74·0	1·04
»	»	9. »	Fogler Brunnen.....	—		191·0	2·46
Kössen	Kaisertal	12. »	»Schlechterquelle«	9·0		148·0	1·90
»	»	14. »	Quelle im Kohlental (bei Schwendt)	—	Mergel mit Kalkspatadern	0·0	0·0
Gages bei Kössen	»	16. »	Quelle des Landgutes am »Gages«	—	dichter Kalk	80·0	1·03
Imst	Oberinntal	24. »	Wasserleitung Quelle Oberstadt.....	—	Dolomit	57·0	0·73

»	»	24. »	» rechts Unterstadt ..	—	»	25·0	0·32
»	»	24. »	» links » ..	—	»	152·0	1·96
St. Peter bei Bozen	Sarntal	10. I.	Trinkwasserquelle zum Reiterhof .	9·3	Quarzporphyr-tuff	41·9	0·53
»	»	10. »	Quelle beim Meßnerhof.....	11·8	Schotter	316·6	3·9
»	»	10. »	Quelle beim Raindlhof	10·9	»	190·8	2·4
»	»	17. »	Trinkwasserquelle zum Peter Ploner		Eisenschüssiger mergeliger Kalk		
			1. Probe.....	11·4		621·0	7·7
			2. »			635·8	7·9
			3. »			601·2	7·5
St. Magdalena bei Bozen	Eisacktal		Trinkwasserquelle im Steinbruche ober Magdalena		Quarzporphyr		
		17. II.	1. Probe.....	11·9		401·1	5·0
		2. VI.	2. »	14·1		364·7	4·5
»	»		Wasser aus den Bohrlöchern des Steinbruches:[1]		»		
			a) Wasser aus dem I. Bohrloche				
		17. II.	1. Probe.....	13·4		1871·4	23·2

[1] Zur Zeit der Entnahme des Wassers waren in den Fels sechs Bohrlöcher von zirka 3 *m* Länge gebohrt; aus den drei gegen Osten gelegenen floß Wasser, und zwar am reichlichsten aus dem am weitesten gegen Osten gelegenen (Bohrloch I), etwa 1 *l* pro Minute; aus dem benachbarten Bohrloche (II) floß so wenig Wasser, daß dessen Temperatur nicht gemessen werden konnte. Auch das Bohrloch III lieferte nur eine ganz geringe Wassermenge.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust und induzierte Aktivität pro Liter und Stunde	Macheinheiten $i \times 10^3$
		1912					
		17. II.	2. Probe	13·4°	Quarzporphyr	1692·8	21·0
		24. »	3. »	13·8	»	1555·2	19·3
		16. III.	4. »	14·0	»	1799·9	22·3
		24. II.	*b)* Wasser aus dem II. Bohrloche	—	»	1047·1	13·0
		16. III.	*c)* » » » III. »	13·8	»	1151·5	14·3
Bozen	Eisacktal	26. VI.	Kühles Brünnl[1]	10·6	»		
			1. Probe			1773·3	22·0
			2. »			1821·3	22·6
			3. »			1857·8	23·0
Steinegg bei Blumau	»	6 »	Quellen am Wege von Kardaun nach Steinegg				
			a) Quelle unterhalb des Mortnerhofes	8·5	Porphyrbreccie	24·0	0·30
			b) Wasserleitungsquelle zum Mortnerhof	8·2	Quarzporphyr	35·3	0·44

Glaning bei Bozen	Eisacktal	25. III.	Wasserleitungsquelle unterhalb Glaning am Wege nach Gries ..	12·5	»	185·9	2·3
St. Michael (Eppan)	Überetsch	21. I.	Brunnen an der Mendelstraße bei Haus Nr. 59.....	—	Lehm	197·9	2·5
Vöran	am Salten	18. V.	Quelle in der Wiese bei Haus Nr. 26	10·6	—	307·3	3·8
Mölten	»	18. »	Quelle am Wege von Mölten nach Pathoi (Brunnen).....	5·2	Grödner Sandstein	136·6	1·70
Lana	Etschtal	22. VI.	Wasserleitungsquellen der Gemeinde am Wege nach Völlan:		Sand u. Schotter		
			a) Kapuzinerquelle.....	9·1		483·9	6·0
			b) Morgenthurnquelle	9·2		94·5	1·17
			c) Roahquelle.....	9·0		133·3	1·65
Völlan bei Lana	»	31. III.	Quelle beim Teiche außerhalb des Dorfes am Wege nach St. Pankraz (beim Fels ober dem Teich entspringend)	7·6	Granit (Tonalit)	256·5	3·2
»	»	31. »	Quelle beim Teiche außerhalb des Dorfes (aus der Wiese entspringend).....	7·4	»	67·5	0·83

[1] Vgl. auch die Messungen in den Jahren 1909, 1910 und 1911 (II., III. und IV. Mitteilung); Monatshefte für Chemie.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust und induzierte Aktivität pro Liter und Stunde	Macheeinheiten $i \times 10^3$
		1912					
Rateis bei Lana	Ultental		Wasserleitungsquelle bei der Rateiser Mühle am Wege von Völlan nach St. Pankraz		Aplitischer Granit		
		31. III.	1. Probe	7·7°		1835·6	22·8
		22. VI.	2. »	8·0		1633·2	20·1
»	»	31. III.	Quelle innerhalb des Hofes Höllental bei der Wegabzweigung nach St. Pankraz	5·2	Granit (Tonalit)	917·0	11·4
Tscherms bei Lana	Etschtal	4. IV.	Quelle beim Rautnerhof	10·0	»		
			1. Probe			1374·5	17·1
			2. »			1480·9	18·4
»	»	22. VI.	Schreiberhof, Wasserleitungsquelle[1]	12·3	»		
			1. Probe			2879·2	35·7
			2. »			2954·6	36·7

Josefsberg bei Meran	»	16. V.	Trinkwasserquelle des Gasthauses[2]	7·6	Schwarzer Schiefer		
			1. Probe			662·2	8·2
			2. »			618·0	7·7
Obermais bei Meran	»	4. IV.	Quelle des alten Dorfbrunnens	8·5	Schotter des Naifbaches	100·7	1·25
Gsteir bei Meran	Naiftal	9. VI.	Trinkwasserquelle in Gsteir	6·2	Granit (Tonalit)	60·6	0·75
»	»	9. »	Leiterbrunnen unterhalb Gsteir	5·9	»	50·4	0·63
Oberau bei Franzensfeste	Flaggertal	22. V.	Oberste Quelle am Wege zur Flaggeralpe (linkes Bachufer)	6·3	Granittrümmer	227·9	2·8
»	»	22. »	Mittlere Quelle (linkes Bachufer)	6·6	»	120·3	1·49
»	»	22. »	Unterste Quelle (rechtes Bachufer) am Eingang in das Flaggertal	6·3	»	183·8	2·3
Thurn bei Lienz	Pustertal	13. VIII.	Oberes rotes Wasserl	11·2	Glimmerschiefer	13·9	0·17
»	»	13. »	Unteres rotes Wasserl	12·4	»	80·5	1·00
Bad Kalkstein bei Innervillgratten	Villgrattental (bei Sillian)	14. »	Badequelle (Schwefelquelle)	—	—	142·1	1·76
»	»	14. »	Quelle neben der Badequelle	—	—	166·2	2·1
»	»	14. »	Quelle am wilden Kofel	—	—	236·6	2·9
Bad Mühlbach bei Gais	Pustertal	15. »	Eisenquelle	3·7	Schotter	231·1	2·9

[1] Vgl. die Messungen des Jahres 1911 (IV. Mitteilung); Monatshefte für Chemie.

[2] Die Heilquelle des ehemaligen Bades ist nicht mehr auffindbar.

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust und induzierte Aktivität pro Liter und Stunde	Macheeinheiten $i \times 10^3$
		1912					
Bad Mühlbach bei Gais	Pustertal	15. VIII.	Badquelle	3·7°	Schotter	240·8	3·0
Tesselberg bei Dietenheim	»	15. »	Quelle beim Gasthaus Tesselberg (am linken Bachufer)	6·3	Schotter von Gneisgranit	571·1	7·1
Oberwielenbach bei Bruneck	Wielenbachtal	15. »	Wasserleitungsquelle des Dorfes	8·3	—	603·9	7·5
Aufhofen bei Bruneck	Pustertal	15. »	Wasserleitungsquelle des Dorfes	6·8	Biotitgneis		
			1. Probe			918·5	11·4
			2. »			996·6	12·4
Niedertal	Antholzertal	16. »	Magenwasser gegenüber Bad Salomonsbrunn (linke Talseite)	7·8	—	590·1	7·3
»	»	16. »	Litzenbrunnen außer Bad Salomonsbrunn an der Straße nach Oberrasen	8·4	Granit	2504·1	31·1
Bad Salomonsbrunn[1]	»	16. »	Badequelle	8·0	»		
			1. Probe			2233·3	27·7
			2. »			2135·6	26·5

Altrateis	Schnalsertal	18. IX.	Quelle an der Schnalstalerstraße vor dem Gasthaus »Altrateis« ..	8·9	Glimmerschiefer	21·0	0·26
Naturnser Alpe (am Vigiljoch)	Vintschgau	22. »	Kleine Quelle mit Holzrinne.....	3·2	»	538·6	6·7
»	»	22. »	Große Quelle	2·9	»	461·5	5·7
Vigiljoch bei Meran	Etschtal	22. »	Brunnen beim Gasthause zum Jocher	6·5	»	269·2	3·3
Ginzling	Zemmtal	23. VIII.	Trinkwasserquelle hinter der Mühle am Eingang in das Floitental...	6·1	Gneisgranit	184·7	2·3
Baumgartenalpe	Floitental	23. »	Bachquelle.....	3·6	»	217·2	2·7
Bockachalpe	»	23. »	Quelle bei den Almhäusern	4·9	Hornblende-schiefer	179·3	2·2
Sulzenalpe	»	23. »	Bachquelle beim Jagdhause	4·6	Gneisgranit	148·8	1·85
Breitlahner	Zemmtal	24. »	Quelle auf der Breitlahneralpe gegenüber Neu-Breitlahner.....	5·4	Granit	54·6	0·68
Klausenalpe	Zemmgrund	24. »	Bachquelle inner der Klausenalpe .	4·9	Gneis	288·4	3·6
Schwemmalpe	»	24. »	Bachquelle	5·9	»	283·0	3·5

[1] In der Schrift von J. Zehenter »Die Mineralquellen Tirols« findet sich bei Besprechung des Bades Antholz, auch Salomonsbrunnen genannt, nachfolgende Stelle: »Interessant, wenn auch unwahrscheinlich, ist eine Notiz, die sich in den sanitätisch-statistischen Mitteilungen über Tirol und Vorarlberg von Pircher findet, nach welcher in der Quelle Jod enthalten sein soll.« — Das in Rede stehende Wasser wurde auf einen etwaigen Gehalt an Jod geprüft und ein negatives Resultat erhalten. Auch Herr Prof. G. Vortmann, der die Güte hatte, das Wasser zu untersuchen, konnte darin kein Jod nachweisen.

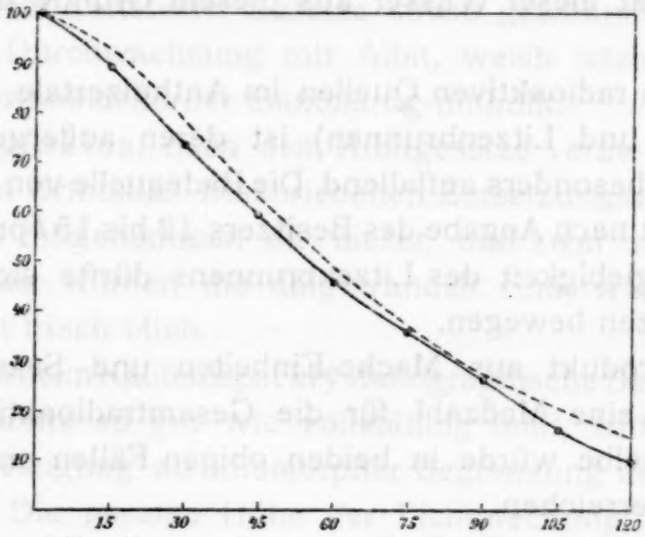
Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust und induzierte Aktivität pro Liter und Stunde	Macheeinheiten $i \times 10^3$
		1912					
Grawand	Zemmgrund	24. VIII.	Trinkwasserquelle des Gasthauses »Grawand«	4·8°	Gneis	951·6	11·8
Neukaserhütte	Zamsertal	25. »	Quelle außer der Neukaserhütte links am Wege zum Pfitscherjoch	3·3	Gneisgranit	293·4	3·6
Lovitzalpe	»	25. »	»Kalter-Brunn« am Wege unterhalb der Lovitzalpe	3·2	Hornblendeschiefer	429·6	5·3
Rotmooskar beim Pfitscherjoch	»	25. »	Eisensäuerling im Rotmooskar	1·0	Chloritschiefer	133·0	1·65
Landshuterhütte	Vennatal	26. »	Quelle des Vennabaches unterhalb der Landshuterhütte	5·5	Glimmerschiefer	15·6	0·19
Ochsenalpe	»	26. »	Quelle unter der Alpe am Wege zur Landshuterhütte	4·4	Pegmatit	32·4	0·41
»	»	26. »	Trinkquelle am Wege zur Landshutterhütte (unterhalb der früheren)	3·7	aus Schotter	14·4	0·18

Weiler Obern	Schmirntal	14. VII.	Quelle am Wege von Obern zur Dürrensteinalpe	4·3	Glimmerschiefer	38·6	0·48
Steinach am Brenner	Wipptal		Trinkquelle im Sigreitergraben bei der Brücke des Weges von Steinach nach Nößlach:		aus Kalk neben Phyllit		
		17. VIII.	1. Probe	7·4		1117·9	13·9
		27. »	2. »	7·4		996·8	12·4
Trins	Gschnitztal	17. »	Bachquelle beim Gatterl am Wege zu den Faltsan-Bergmähdern	5·9	Sandstein	32·7	0·41
»	»	17. »	Quelle unterhalb der Bachquelle im Walde	6·4	Glimmerschiefer	91·5	1·13
Knappenkuchel	Navistal	14. VII.	Quelle am Fuß der Tarntaler Köpfe	2·5	Kalk	494·1	6·1
»	»	14. »	Bachquelle am Fuß der Tarntaler Köpfe	2·3	»	110·1	1·37
»	»	14. »	Quelle unterhalb des Kreuzjöchls (Griffalpe)	1·8	Serpentin	97·4	1·21
Heilig Wasser bei Patsch	Inntal	9. »	Quelle des Hausbrunnens	4·9	Phyllit	127·4	1·58
»	»	9. »	Quelle des Brunnens bei der Kirche	5·0	»	72·5	0·90
Natters bei Innsbruck	»	27. XII.	Bleichbrünnl	7·8	Schotter	194·1	2·4
»	»	27. »	Kreßbrünnl am Seivens Rain	7·8	»	49·4	0·61
»	»	27. »	Quelle des Brunnens beim Hofe Edenhaus	7·8	»	63·7	0·79

Örtlichkeit		Datum der Entnahme des Wassers	Nähere Angabe des Ortes der Entnahme des Wassers und Bezeichnung der Quelle	Temperatur in Celsiusgraden	Gestein	Potentialabfall in Volt minus Normalverlust und induzierte Aktivität pro Liter und Stunde	Macheeinheiten $i \times 10^3$
		1912					
Innsbruck	Inntal	23. XII.	Quelle am Andreas Hofer-Weg ...	7·0°	Quarzphyllit	152·2	1·89
»	»	23. »	Mentelbergquelle	8·3	—	127·9	1·58
»	»	23. »	Quelle beim Gasthause »Peterbrünnl«	9·3	—	179·7	2·2
Mühlau bei Innsbruck (Mühlauer Klamm)	»	28. »	Wasserleitungsquellen der Stadt Innsbruck:		Höttinger Breccie		
			a) Quelle im Abschlusse des Klammstollens	6·1		46·7	0·58
			b) Quelle am Eingange des Klammstollens	6·2		29·5	0·37
»	»	28. »	Quelle gegenüber dem Eingange des Klammstollens (linke Bachseite)	6·5	»	29·5	0·37
Absam	»	30. X.	Köfelequelle am oberen Runstboden	8·3	Schotter	118·1	1·47
»	»	30. »	Quelle am Ostabhange des Runstbodens	7·9	»	41·4	0·51

Einige der stärker radioaktiven Wässer (Quellen beim Schreiberhof in Tscherms, beim Rautnerhof in Tscherms, bei der Rateiser Mühle, Kühles Brünnl [Bozen], Quelle im Steinbruche bei St. Magdalena [Bozen], Quelle beim Peter Ploner [Bozen]) wurden auf ihren Gehalt an Restaktivität geprüft und keine nennenswerten Beträge für dieselbe erhalten.

Die Abklingung der induzierten Aktivität des Wassers aus dem Steinbruch in St. Magdalena bei Bozen zeigt folgende Figur.



– – – – – – Radium nach Curie.

——— Wasser aus dem Steinbruch in St. Magdalena bei Bozen.

Nach Auffindung der radioaktiven Quelle beim Schreiberhof in Tscherms zu Ende des Jahres 1911 erschien es der Mühe wert, das ganze Tonalitgebiet dieser Gegend nach Quellen abzusuchen, was nunmehr im Jahre 1912 auch durchgeführt wurde. Es fanden sich dabei auf der rechten Etschtalseite im Tonalitgebiet von Lana noch die etwas schwächer radioaktiven Quellen beim Rautnerhof in Tscherms, bei der Rateiser Mühle (diese aus aplitischem Granit) und beim Hofe Höllental (im Ultentale), welche sämtliche unmittelbar aus Fels entspringen, während die drei Trinkwasserquellen von Lana aus Schotter über Tonalit ihren Ursprung haben.

Auf der gegenüberliegenden Talseite im Tonalitgebiete des Ifingers weist nur die ebenfalls 1911 untersuchte Quelle am Kreuzjöchl bei Hafling (IV. Mitteilung) eine Radioaktivität

von 8 M. E. auf; dieselbe entspringt nahe der Tonalitgrenze aus dem Grödner Sandstein. Dagegen sind die beiden Quellen in Gsteir (Naiftal), welche aus Trümmergestein (Blockhalden) an den Tag treten, fast ganz inaktiv. Beide Quellen fließen sehr wahrscheinlich längere Strecken mit starkem Gefälle unter den Trümmerhalden, so daß ihre eigentliche Ursprungsstelle nicht zugänglich ist (beim Leiterbrunnen, einer sehr mächtigen Quelle, ist das unterirdische Rauschen des Wassers direkt vernehmlich). Es ist daher die Möglichkeit gegeben, daß die Radioaktivität dieser Wässer aus diesem Grunde nicht nachweisbar ist.

Bei den radioaktiven Quellen im Antholzertale (Bad Salomonsbrunn und Litzenbrunnen) ist deren außergewöhnliche Mächtigkeit besonders auffallend. Die Badequelle von Salomonsbrunn liefert nach Angabe des Besitzers 12 bis 15 *l* pro Sekunde und die Ergiebigkeit des Litzenbrunnens dürfte sich in ähnlichen Grenzen bewegen.

Das Produkt aus Mache-Einheiten und Sekundenlitern wäre dann eine Maßzahl für die Gesamtradioaktivität einer Quelle; dieselbe würde in beiden obigen Fällen ungefähr den Betrag 400 erreichen.

Herr Assistent Dr. R. Grengg hatte die Güte, die petrographische Untersuchung der Gesteine vom Schreiberhof in Tscherms bei Lana sowie von Bad Salomonsbrunn (Antholzertal) vorzunehmen und teilt darüber nachfolgendes mit:

Granit von Tscherms bei Lana (Schreiberhof).

Das ziemlich feinkörnige Gestein (mittlere Korngröße 2 bis 3 *mm*) besteht aus vorwiegend Feldspat und Quarz nebst Biotit, der teilweise zersetzt ist; Schieferung ist weder im Handstück noch im Schliffe wahrnehmbar.

In den zur Untersuchung vorgelegten Proben fand sich auch ein grobkörniger Pegmatit, der den beschriebenen Granit durchsetzt und aus lichtrosa gefärbtem Kalifeldspat, Quarz und papierdünnen, großen Biotittafeln, die fast völlig zersetzt sind, besteht. Der Kalifeldspat des Pegmatits ließ an einzelnen Spaltblättchen mikroperthitische Verwachsung mit Albit erkennen.

Die Untersuchung des Granits im Dünnschliff ergänzt die gegebene Beschreibung in folgender Weise:

Orthoklas beteiligt sich in erster Linie an der Zusammensetzung des Gesteinsgewebes; er ist nicht mehr ganz frisch, die Durchschnitte erscheinen infolgedessen im durchfallenden Lichte (ohne Analysator) bräunlich getrübt durch kaolinartige Neubildungen; auch Muscovit, in feinen Schüppchen den Durchschnitten eingestreut, ist gleichfalls sekundär aus dem Feldspat entstanden. Der Orthoklas zeigt zuweilen Verzwillingung nach dem Karlsbader Gesetze sowie gewöhnlich mikropeothitische Durchwachsung mit Albit, welch letzterer auch vereinzelte Orthoklaskörner mantelartig umhüllt.

Der Plagioklas, nach dem Albitgesetze verzwillingt, ist von den beim Orthoklas beschriebenen Zersetzungsvorgängen noch stärker mitgenommen als dieser, und zwar sind es die Kernpartien der Körner, die umgewandelt sind, während die Hülle zumeist frisch blieb.

Während beim Kalifeldspat krystallographische Begrenzung der Durchschnitte so gut wie vollständig fehlt, tritt bei den Plagioklasen Neigung zu idiomorpher Begrenzung deutlich ab und zu auf. Die geringe Höhe der Lichtbrechung, die Auslöschungsschiefe von $+14 \div 16°$ in Schnitten $\perp M$ und P, ließen den vorliegenden Kalknatronfeldspat als zum Albit-Oligoklas gehörig bestimmen. Bei einigen Plagioklasdurchschnitten war deutliche Zonenstruktur vorhanden; nach der höheren Lichtbrechung und der geringen Auslöschung zu schließen, ist die Hülle etwas anorthitreicher als der Kern, ein Verhältnis, wie es bei den Plagioklasen in Gesteinen aus der Reihe der krystallinischen Schiefer vorkommt.

Der Quarz zeigt keinerlei kataklastische Erscheinungen, die Durchschnitte sehen wie zart bestäubt aus infolge von Einschlüssen. Wegen ihrer Kleinheit konnten dieselben nicht näher bestimmt werden, nur vereinzelt ließ sich ein Flüssigkeitseinschluß mit Libelle eben noch wahrnehmen.

Biotit: Starker Pleochroismus in den gewöhnlichen Nuancen, beinahe optische Einachsigkeit, nicht seltene Einschlüsse von Zirkon und auch Apatit sowie opaken Körnchen, endlich die Umwandlung in grüne chloritische Sub-

stanz charakterisieren diesen Bestandteil. Um die Zirkone finden sich ab und zu Zonen größerer Farbenintensität des Biotits (pleochroitische Höfe), deren Auftreten mit radioaktiven Wirkungen des Zirkons auf den Biotit in Verbindung gebracht wird.

Gneis aus dem Antholzertal (Bad Salomonsbrunn).

Im Handstück ist das Gestein deutlich geschiefert, auf günstigen Bruchflächen zeigt sich undeutlich grobflaserige Textur (Dimensionen der Flasern im Durchschnitte $7 \times 20\,mm$). Die Korngröße ist sehr variabel, größere Körner von Feldspat (Augen) erreichen Dimensionen bis 1 *cm*. Der Mineralbestand ist: Feldspat, Quarz, Glimmer (Muscovit und Biotit). Die Glimmerminerale sind um die einzelnen Flasern lagenweise angereichert, der Biotit ist zum Teil ausgebleicht und chloritisiert, sonst ist das Gestein frisch; auf Kluftflächen finden sich öfters dünne Überzüge von Eisenoxyd. An einem der vorgelegten Stücke war die von Flechten teilweise bedeckte Oberfläche auf mehreren Millimetern Tiefe in lichtgelbrot gefärbten sandigen Grus mit Glimmerschüppchen verwittert.

Die Untersuchung im Dünnschliff gibt noch folgende Details: Am Gesteinsgewebe beteiligen sich vorwiegend Kalifeldspat, und zwar Mikroperthit und Mikroklin, dann Plagioklas, Quarz, die beiden Glimmer, wobei der Muscovit öfters in Serizitaggregate sich ausfasert, während der Biotit Entfärbung sowie Umwandlung in Chlorit zeigt. Ab und zu eingestreut fanden sich kleinere Durchschnitte eines sehr schwach lichtbrechenden, optisch isotropen und gut spaltbaren, krystallographische Begrenzung nicht zeigenden Minerals, das mit Fluorit ident zu sein scheint.

Der Kalifeldspat ist ab und zu verzwillingt, Zersetzungserscheinungen fehlen so ziemlich, desgleichen beim Mikroklin, der gleichfalls von Albit durchwachsen ist, und bei den Plagioklasen, die sich als zum Albit-Oligoklas (Auslöschungsschiefe auf Schnitten $\perp M$ und $P = +16°$) gehörig bestimmen ließen. Am Quarz, der voll staubartig kleiner Einschlüsse ist, und am Plagioklas, wie am Glimmer zeigt sich an Verbiegungen und optischen Störungen mechanische Beanspruchung des Gesteins.

Besonders in den Plagioklasschnitten finden sich öfter massenhaft Einschlüsse von zumeist Muskovit; diese Schüppchen sind idiomorph und als primäre Bildungen anzusehen.

Sonst im Schliff überwiegt der Muscovit gegen den Biotit, letzterer zeigt ab und zu pleochroitische Höfe wohl um winzige Zirkone, diese Höfe sind auch dort als scharfe Pupillen um den Einschluß zu sehen, wo der Glimmer in grüne Chloritsubstanz übergegangen ist. Opake Partikeln in und um die Glimmer sind spärlich vorhanden.

Den kommunalen Verwaltungen sowie den Besitzern und Direktoren der verschiedenen Bäder und Kuranstalten danken wir verbindlichst für das freundliche Entgegenkommen, das sie uns bei Ausführung dieser Arbeiten angedeihen ließen.

Zu besonderem Danke sind wir Fräulein M. Pimmer sowie Herrn Assistenten Dr. R. Grengg und Herrn Prof. J. Andreatta verpflichtet.

Über die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton

von

R. Kremann und **H. Hönel.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1913.)

Es war beabsichtigt worden, die elektromotorische Kraft der Knallgaskette in schwefelsaurem Aceton und ebensolchen Aceton-Wassergemischen zu studieren, Versuche, über die später berichtet werden soll. Es war zu diesem Zweck notwendig zu wissen, wie sich eine Lösung von Schwefelsäure in Aceton verhält, d. h. mit welchen Geschwindigkeiten eine schwefelsaure Acetonlösung unter verschiedenen Bedingungen reagiert. Über diese einschlägigen Versuche soll in vorliegender Arbeit berichtet werden. Bekanntlich bildet sich aus Aceton bei Behandlung mit Schwefelsäure durch Austritt eines Moleküls Wasser aus 2 Molekülen Aceton Mesityloxyd

$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & & CH_3 & & CH=C(CH_3)_2 \\ | & & | & & | \\ CO & + & CO & \rightarrow H_2O+ & CO \\ | & & | & & | \\ CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

Nach Kane[1] soll man bei der Einwirkung von Schwefelsäure das Mesityloxyd in Form eines lockeren Additionsproduktes mit einem Molekül Schwefelsäure erhalten, aus welchem die Schwefelsäure leicht abspaltbar ist.

---

[1] Pogg. Ann., *44*, 479.

Ältere Autoren[1] jedoch haben die Behauptung aufgestellt, daß beim Mischen von Aceton mit Schwefelsäure unter gleichzeitiger Abkühlung eine einbasische Mesitylschwefelsäure $C_3H_5SO_4H$ entstehen soll. Wäre diese Ansicht richtig, so wäre die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Aceton beispielsweise bei 0° durch Titration zu verfolgen gewesen, indem bei dieser Reaktion auf 1 Molekül der zweibasischen Schwefelsäure 1 Molekül einer einbasischen Säure entsteht. Zur Prüfung dieser Vermutung wurden durch isotherme Mischung in einer Eis-Kochsalzmischung Mischungen verschiedener Konzentrationen von Aceton und Schwefelsäure hergestellt. Das Aceton war durch mehrmaliges Destillieren über Pottasche und Chlorcalcium entwässert und durch fraktionierte Destillation gereinigt worden. Die Schwefelsäure war durch mehrfaches Ausfrierenlassen als praktisch wasserfreie Schwefelsäure erhalten worden.

Nach der Mischung in Eis-Kochsalzmischung wurde das Gefäß in einen Thermostat von 0° gebracht und sofort nach der Mischung und in verschiedenen Zeitintervallen gleiche Mengen des Reaktionsgemisches rasch mit einer Lauge titriert, die in bezug auf $^1/_{10}$ normale Lösung den Faktor 5·208 besaß. Es wurde hierbei folgendes Resultat erhalten:

Tabelle I.

	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches			
	50 *cm³* Aceton 10 *cm³* Schwefelsäure		100 *cm³* Aceton 5 *cm³* Schwefelsäure	
	zur Titration verwendet			
	je 3 *cm³*		je 10 *cm³*	
	Zeit	Titer	Zeit	Titer
Zeitliche Verfolgung des Titers	0m	35·2	0m	31·5
	37m	35·2	27h —m	32·5
	1h 25m	35·2	1h 30m	32·1
	3h 30m	34·8	4h 12m	32·0
	6h 30m	35·0	6h 36m	31·9
			31h —m	32·2

[1] Hlasiwetz, Jahrb. f. Chem., 1806, 487.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß eine Reaktion, wie sie oben erwähnt wurde, nicht eintreten kann. Denn der Titer bleibt auch längere Zeit praktisch konstant, selbst wenn Schwefelsäure in hoher Konzentration vorhanden ist. Es schließen also diese unsere Versuche die Bildung einer einbasischen Mesitylschwefelsäure bei der Mischung von Schwefelsäure mit überschüssigem Aceton bei 0° aus.

Eine Reaktion ist daher nur möglich nach der eingangs gegebenen Formel, wobei die Frage offen bleiben soll, ob die Bildung einer lockeren Additionsverbindung mit Schwefelsäure eintritt oder nicht. Jedenfalls aber besteht die Reaktion in einer Wasserabspaltung.

Es erhebt sich im weiteren die Frage nach der Wirkung der Schwefelsäure.

1. Wirkt die Schwefelsäure dynamisch beim Gleichgewicht mit, d. h. wirkt sie wasserentziehend, indem sie hydratisiert wird?

2. Wirkt die Schwefelsäure in Form ihrer H-Ionen nur als Katalysator auf eine freiwillig verlaufende Reaktion?

Aus den Literaturangaben ist erstere Annahme wahrscheinlich. Denn auch andere wasserentziehende Mittel nicht sauren Charakters, beispielsweise Kalk, bilden aus Aceton Mesityloxyd.[1]

Daß obige Reaktion:

$$2\,CH_3COCH_3 \rightleftarrows H_2O + C_6H_{10}O$$

zu einem Gleichgewicht führt, also umkehrbar ist, macht die Beobachtung von Pinner[2] wahrscheinlich, nach welcher beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Übergang von Mesityloxyd in Aceton zu beobachten war.

Es frägt sich nun, wie sich der Verlauf obiger Reaktion zeitlich verfolgen ließe. An eine analytische Bestimmung der einzelnen Reaktionsprodukte war nicht zu denken.

---

[1] Nach Fittig Ann., *110*, 32.

[2] Ber., *15*, 591.

Unter gewissen Annahmen führt am besten folgende Methode zum Ziel.

Halten wir daran fest, daß eine bestimmte, durch die Reaktion nicht verbrauchte Menge Schwefelsäure in Lösung ist, sich bei der Reaktion Wasser bildet und daß die Konzentration von Aceton als Lösungsmittel bei Anwesenheit von Schwefelsäure in nicht zu hoher Konzentration als praktisch konstant angesehen werden kann.

Mischt man also Aceton isotherm, beispielsweise bei 0°, mit Schwefelsäure, so wird diese Lösung zur Zeit $t = 0$, also unmittelbar nach der Mischung eine Leitfähigkeit zeigen, welche der Schwefelsäure in reinem Aceton entspricht. Nun bildet sich mit der Zeit Wasser und Mesityloxyd. Von letzterem darf man a priori annehmen, daß sich seine Dielektrizitätskonstante von der des Acetons nur wenig unterscheiden wird, besonders im Vergleich zu dem durch die Reaktion gebildeten Wassers. Man kann also sagen, daß die proportional der Reaktion erfolgende, Dissoziation erhöhende Kraft des Systems lediglich auf die Steigerung des Wassergehaltes der Reaktionsflüssigkeit zurückzuführen sein wird.

Während die Dielektrizitätskonstante von Wasser bei 0° 88·2[1] beträgt, ist jene von Aceton bei 20° 21·5, von Mesityloxyd 15·1. Insolange also nicht zu viel Wasser gebildet, d. h. prozentuell nicht zu viel Aceton verbraucht und durch Mesityloxyd ersetzt wurde, dürfte obige Annahme von der Wirklichkeit sich nicht allzuweit entfernen. Man wird also die Steigerung der Leitfähigkeit der gebildeten Menge Wasser proportional setzen können.

Um aus den gemessenen Werten der Leitfähigkeit zu verschiedenen Reaktionszeiten die Wasserkonzentration in der Reaktionsflüssigkeit ermitteln zu können, braucht man also nur für die verschiedenen verwendeten Schwefelsäurekonzentrationen die Werte der Leitfähigkeit in Aceton mit steigendem Wassergehalt zu kennen. Es entspricht dann jedem Wasser-

---

[1] Drude, Wied. Ann. 58, 1; 1896. — Walden, Zeitsch. f. phys. Chem., *70*, 569; 1906.

gehalt des Acetons eine bestimmte Leitfähigkeit, unter deren Kenntnis man umgekehrt den Wassergehalt des Acetons ohne weiter ableiten kann.

1. Bestimmung der Leitfähigkeit von Schwefelsäure in verschiedenen Aceton-Wassermischungen.

Die Versuche wurden in der Weise vorgenommen, daß in Aceton, beziehungsweise in Aceton-Wassermischungen verschiedene Mengen konzentrierter, durch Ausfrieren gereinigter, praktisch 100prozentiger Schwefelsäure bei 0° eintropfen gelassen wurden und die spezifische Leitfähigkeit bei dieser Temperatur sofort nach der Mischung ermittelt wurde. Für jede Versuchsreihe war die Zusammensetzung des Lösungsmittels konstant gehalten worden, die Menge der Schwefelsäure zunächst nur annähernd in steigernder Menge zugegeben und deren Konzentration erst genau durch Titration festgestellt worden. Es war aus experimentellen Gründen dieser Vorgang leichter durchzuführen, als genau gleiche Schwefelsäurekonzention in verschiedenen Aceton-Wassermischungen herzustellen.

Die folgende Tabelle gibt die experimentell ermittelten Werte wieder.

Tabelle II.

Leitfähigkeit von H_2SO_4 in Wasser-Acetongemischen.

Lösungsmittel: 0·5 *g* Wasser in 100 cm^3						
Im Liter $^1/_2$ Mol H_2SO_4	0·4256	0·9500	0·3657	1·692	3·2670	6·0750
Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$	0·0007630	0·001199	0·0006987	0·001803	0·002796	0·004264

(Fortsetzung.)

Lösungsmittel: 1 *g* Wasser in 100 cm^3			Lösungsmittel: 2 *g* Wasser in 100 cm^3			Lösungsmittel: 4 *g* Wasser in 100 cm^3		
	Im Liter $^1/_2$ Mol H_2SO_4	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$		Im Liter $^1/_2$ Mol H_2SO_4	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$		Im Liter $^1/_2$ Mol H_2SO_4	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$
	0·2028	0·0006683		0·2028	0·0006768		0·1608	0·0006640
	0·3720	0·001054		0·3916	0·001142		0·4015	0·001276
	0·9235	0·001778		0·8712	0·002091		0·9350	0·002414
	1·782	0·002635		1·881	0·003514		1·724	0·003659
	3·346 3·395	0·003742 0·003811		3·427	0·004838		3·286	0·005729
	4·900	0·004496		4·877	0·005550		4·932	0·006814
	6·491	0·004917		4·849	0·005504		6·240	0·007204
	7·759	0·005065		6·262	0·005684		7·570	0·007340
	—	—		7·709	0·005953		—	—

(Fortsetzung.)

Lösungsmittel: 7 *g* Wasser in 100 cm^3		Lösungsmittel: 10 *g* Wasser in 100 cm^3		Lösungsmittel reines Aceton.	
Im Liter $^1/_2$ Mol H_2SO_4	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$	Im Liter $^1/_2$ Mol H_2SO_4	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$	Im Liter $^1/_2$ Mol H_2SO_4	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$
0·1608	0·0009740	0·1878	0·001580	0·091	0·0001132
0·3988	0·001794	0·3642	0·002398	0·192 0·189	0·0002099 0·0002299
0·9437	0·003094	0·8688	0·004244	0·365 0·365	0·0003700 0·0003512
1·812	0·004563	1·719	0·006240	0·4495	0·0004685
3·552	0·007324	3·286	0·008026	0·88	0·0007862
5·693	0·008928	4·921	0·009294	1·71	0·001359
6·473	0·009000	6·418	0·009991	3·39	0·002583
7·984	0·008664	7·865	0·009430	6·8	0·004302
—	—	10·800	0·007240	—	—

Bei der graphischen Darstellung der Versuchsresultate in Fig. 1 erhält man dann für jeden untersuchten Wassergehalt

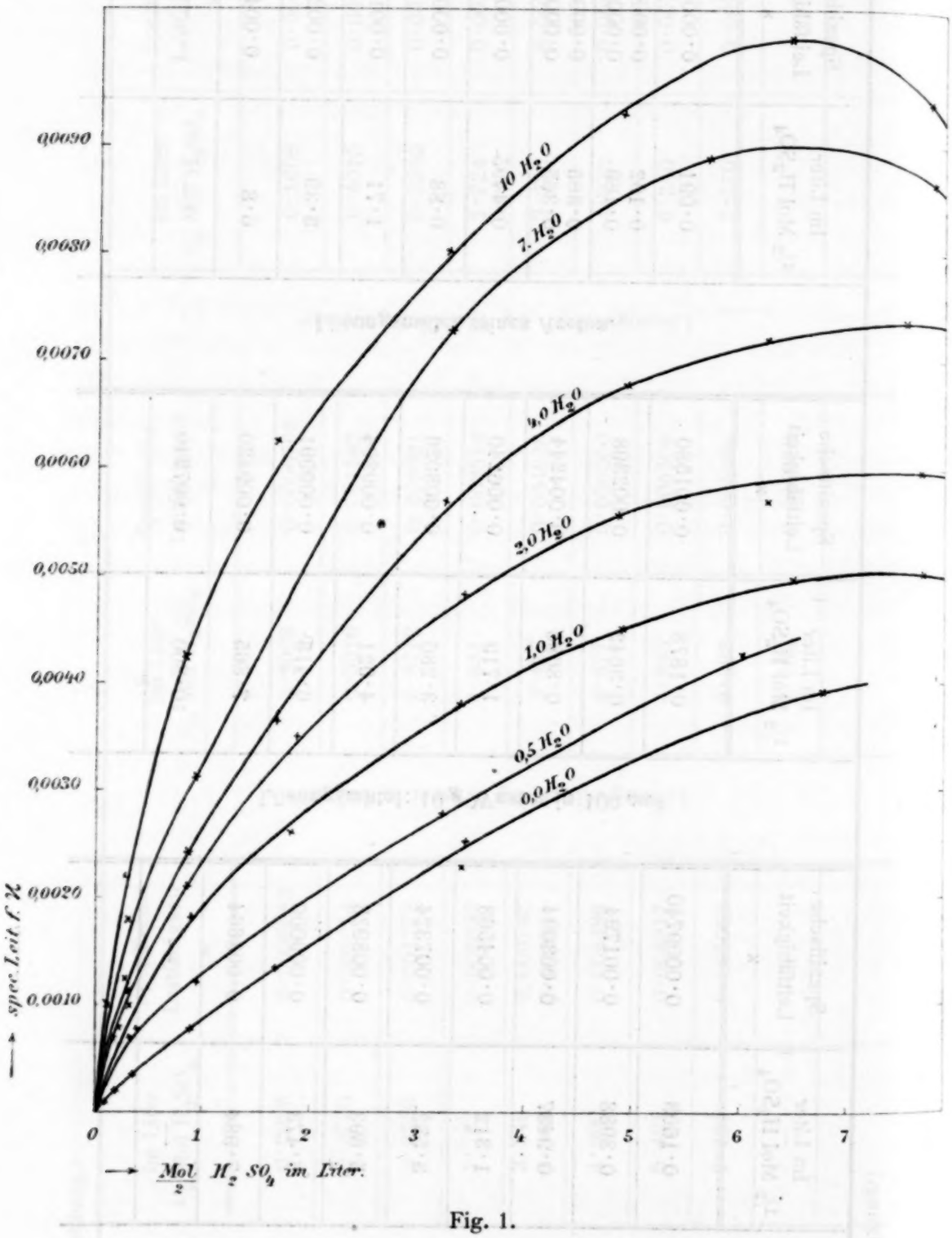


Fig. 1.

des Acetons sowie für reines Aceton eine Kurve, welche die Abhängigkeit des spezifischen Leitvermögens von der Schwefel-

säurekonzentration darstellt. Aus dieser Figur läßt sich nun anderseits für bestimmte Schwefelsäurekonzentrationen — wir

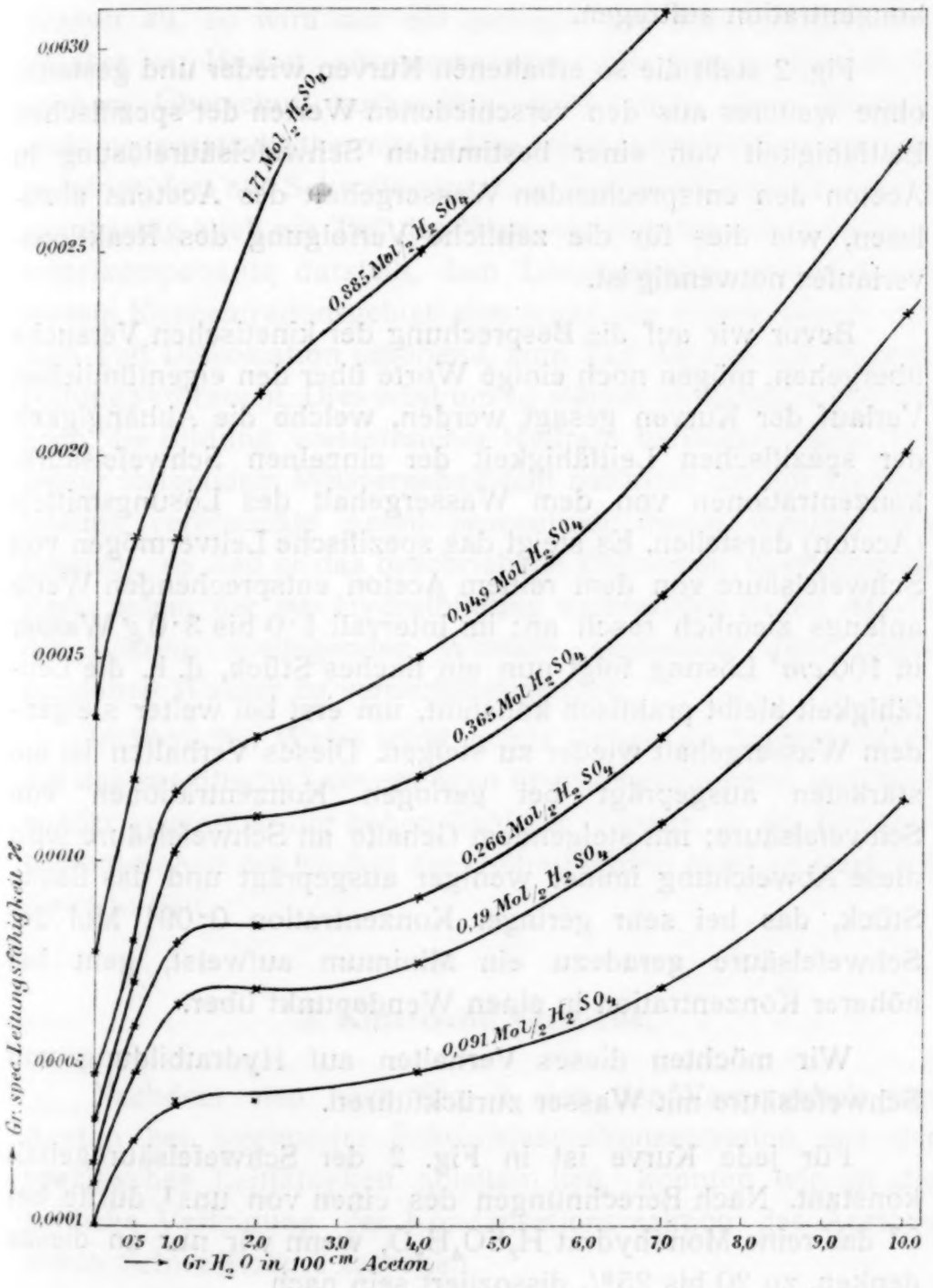


Fig. 2.

wählten solche, wie sie bei den später mitzuteilenden kinetischen Versuchen in Anwendung kamen — der einer jeden spezifischen

Leitfähigkeit entsprechende Wassergehalt ablesen und so graphisch die Abhängigkeit des spezifischen Leitvermögens vom Wassergehalt des Acetons für eine jede Schwefelsäurekonzentration auftragen.

Fig. 2 stellt die so erhaltenen Kurven wieder und gestattet ohne weiteres aus den verschiedenen Werten der spezifischen Leitfähigkeit von einer bestimmten Schwefelsäurelösung in Aceton den entsprechenden Wassergehalt des Acetons abzulesen, wie dies für die zeitliche Verfolgung des Reaktionsverlaufes notwendig ist.

Bevor wir auf die Besprechung der kinetischen Versuche übergehen, mögen noch einige Worte über den eigentümlichen Verlauf der Kurven gesagt werden, welche die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit der einzelnen Schwefelsäurekonzentrationen von dem Wassergehalt des Lösungsmittels (Aceton) darstellen. Es steigt das spezifische Leitvermögen von Schwefelsäure von dem reinem Aceton entsprechenden Werte anfangs ziemlich rasch an; im Intervall 1·0 bis 3·0 *g* Wasser in 100 cm^3 Lösung folgt nun ein flaches Stück, d. h. die Leitfähigkeit bleibt praktisch konstant, um erst bei weiter steigendem Wassergehalt wieder zu steigen. Dieses Verhalten ist am stärksten ausgeprägt bei geringen Konzentrationen von Schwefelsäure; mit steigendem Gehalte an Schwefelsäure wird diese Abweichung immer weniger ausgeprägt und das flache Stück, das bei sehr geringer Konzentration 0·091 Mol der Schwefelsäure geradezu ein Minimum aufweist, geht bei höherer Konzentration in einen Wendepunkt über.

Wir möchten dieses Verhalten auf Hydratbildung von Schwefelsäure mit Wasser zurückführen.

Für jede Kurve ist in Fig. 2 der Schwefelsäuregehalt konstant. Nach Berechnungen des einen von uns[1] dürfte bei 0° das reine Monohydrat $H_2SO_4H_2O$, wenn wir nur an dieses denken, zu 20 bis 25% dissoziiert sein nach

$$H_2SO_4 . H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2O.$$

[1] Monatshefte f. Chem., 1910.

Befindet sich das Hydrat in einer Lösung, so wird mit sinkender Konzentration die Dissoziation eine immer größere werden. Gibt man also zu Schwefelsäure in reinem Aceton Wasser zu, so wird nur ein geringer Teil Schwefelsäure mit Wasser zu Hydrat zusammentreten. Ist jedoch Wasser in starkem Überschuß vorhanden, wird nach dem Massenwirkungsgesetz die thermische Dissoziation des Hydrats zurückgedrängt, fast alle Schwefelsäure zur Hydratbildung absorbiert, gleichzeitig auch ein Teil des Wassers, das die eine Lösungsmittelkomponente darstellt, dem Lösungsmittel entzogen. In diesem Konzentrationsgebiet also wirkt der Wasserzusatz nur zum Teil Dissoziation erhöhend, zum Teil wird er zur Hydratbildung verbraucht. Dies wird um so stärker eintreten, wenn wir noch die Bildung wasserreicher Hydrate berücksichtigen. Bei weiter steigendem Wassergehalt fällt natürlich der zur Hydratbildung verbrauchte Anteil prozentuell immer weniger ins Gewicht, so daß er das beschriebene Phänomen überkompensiert, indem der zur Hydratbildung verbrauchte Anteil des in der Lösung vorliegenden Wassers gegenüber dem ungebundenen Wasser zu vernachlässigen ist.

In ähnlicher Weise wirkt hoher Gehalt an Schwefelsäure auf das spezifische Leitvermögen überkompensierend, weil hier wieder gegenüber der hohen Zahl der H-Ionen in der Konzentrationseinheit der Einfluß der Hydratbildung nicht so stark ins Gewicht fällt.

2. Kinetische Versuche.

Nachdem also nach Fig. 2 sich der Wassergehalt von Aceton bei bestimmter Schwefelsäurekonzentration aus der spezifischen Leitfähigkeit ableiten ließ, konnten wir an die zeitliche Verfolgung der Kondensationsreaktion des Acetons durch Schwefelsäure schreiten.

Nochmals sei bemerkt, daß diese Versuche sich auf die Annahme gründen, daß die gleichzeitige Bildung von Mesityloxyd hierbei auf das Leitvermögen nur einen zu vernachlässigenden Einfluß ausübt.

Dies wird natürlich nur für den Anfang der Reaktion der Fall sein, wo sich nur wenig Wasser und damit Mesityloxyd gebildet hat. Den weiteren Verlauf der Reaktion, etwa gar bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes zu verfolgen, ist natürlich nach der von uns eingeschlagenen Methode — die uns überhaupt die einzig mögliche scheint, um über den zeitlichen Verlauf der Reaktion irgend etwas zu erfahren — nicht durchführbar.

Die praktische Methode der Verfolgung des Reaktionsverlaufes war folgende:

In ein Ostwald'sches Leitfähigkeitsgefäß, dessen Deckel mit Paraffin auf das Glasgefäß fest aufgesetzt war und sich in einer Eis-Kochsalzmischung befand, wurden durch eine kreisrunde, im Deckel des Gefäßes befindliche Öffnung von zirka 3 *mm* Durchmesser zirka 30 cm^3 wasserfreies Aceton einfließen gelassen. Sodann wurde eine bestimmte Schwefelsäuremenge zugesetzt und rasch gemischt, wobei darauf geachtet werden mußte, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Nun kam, nachdem die Füllöffnung mit Paraffin wasser- und gasdicht abgeschlossen war, das Gefäß in einen schmelzenden Eisthermostat von 0°. Alsdann wurde einmal sofort nach dem Temperaturausgleich und dann in verschiedenen Zeiten die Leitfähigkeit ermittelt. Meist nach einem bis zwei Tagen wurde der Versuch abgebrochen und durch Titration mit $^1/_{10}$ normaler Lösung die Konzentration der Säure im Reaktionsgemisch bestimmt sowie durch Eichung mit $^1/_{10}$ normaler KCl-Lösung die Kapazität des Gefäßes ermittelt.

Folgende Tabellen geben die Versuchsresultate für eine Reihe verschiedener Schwefelsäurekonzentrationen wieder. Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist aus der Überschrift ohneweiters ersichtlich. Die in der letzten Spalte stehenden Wasserkonzentrationen in Gramm Wasser sind durch graphische Interpolation aus Fig. 2 erhalten worden.

Zeitversuche bei 0°.

Tabelle III.

Konzentration der H_2SO_4 0·0910 $^1/_2$Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0·0001132	0·00
0h 23m	1157	—
0h 29m	1169	0·01
16h 43m	1572	0·12
16h 44m	1573	—
17h 40m	1585	—
18h 56m	1592	—
22h 1m	1598	—
23h 4m	1601	0·13

Tabelle IV.

Konzentration der H_2SO_4 0·1920 $^1/_2$Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0·0002083	0·0
0h 13m	2141	—
3h 10m	2515	0·075
4h 47m	2722	0·11
5h 14m	2847	0·13
21h 06m	3235	0·205
26h 02m	3261	0·210
27h 40m	3274	—
28h 57m	3287	0·215
44h 54m	3526	—
46h 04m	3533	0·250

Tabelle V.

Konzentration der H_2SO_4 0·365 $^1/_2$Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0·0003700	0·0
0h 18m	3897	—
0h 46m	4056	0·05
1h 36m	4188	0·07
2h 24m	4413	0·105
43h 24m	5728	0·31

Tabelle VI.

Konzentration der H_2SO_4 0·365 $^1/_2$Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0·0003582	0·0
0h 36m	3821	—
1h 10m	3994	0·05
17h 43m	5438	0·260
19h 57m	5505	0·275
23h 20m	5572	0·285

Tabelle VII.

Konzentration der H_2SO_4 0·449 $^1/_2$Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0^h 0^m	0·0004685	0·0
0^h 14^m	4915	0·035
1^h 46^m	5454	0·11
2^h 1^m	5498	—
2^h 54^m	5723	0·16
4^h 19^m	5934	0·195
20^h 32^m	6728	0·32
22^h 0^m	6756	—
26^h 39^m	6868	0·34

Tabelle VIII.

Konzentration der H_2SO_4 0·88 $^1/_2$Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0^h 0^m	0·0007862	0·0
0^h 22^m	8132	—
0^h 46^m	8500	0·08
1^h 12^m	8812	0·120
1^h 34^m	9045	0·15
4^h 0^m	9767	0·23
6^h 45^m	9987	0·26
23^h 10^m	0·001309	0·64
23^h 10^m	1310	
25^h 0^m	1331	0·66
25^h 43^m	1342	0·67

Tabelle IX.

Konzentration der H_2SO_4 1·714 $^1/_2$Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0^h 0^m	0·001359	0·0
0^h 14^m	1386	—
0^h 36^m	1446	0·09
0^h 52^m	1478	—
1^h 12^m	1511	0·16
18^h 54^m	1969	0·70
20^h 16^m	1993	0·73
25^h 34^m	2103	0·88
27^h 0^m	2148	0·95
67^h 12^m	2830	2·15
67^h 12^m	2834	

Tabelle X.

Konzentration der H_2SO_4 3·39 $^1/_2$Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_4O
0^h 0^m	0·002583	0·0
3^h 43^m	2823	0·41
5^h 26^m	2974	0·57
6^h 23^m	3083	0·62
22^h 28^m	4200	1·25
25^h 23^m	4286	1·33
29^h 58^m	4464	1·45
46^h 38^m	4768	—
	4757	—

Tabelle XI.

Konzentration der H_2SO_4
$6 \cdot 8\,{}^1/_2$ Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
$0^h\ 0^m$	0·003893	0·0
$0^h\ 32^m$	3925	—
$1^h\ 7^m$	4052	0·12
$2^h\ 8^m$	4270	0·31
$3^h\ 2^m$	4463	0·47
$19^h\ 10^m$	5479	1·48
$20^h\ 58^m$	5559	—
$21^h\ 33^m$	5571	1·60
$67^h\ 10^m$	3111	—
$74^h\ 4^m$	3000	—
$90^h\ 27^m$	2786	—
$138^h\ 40^m$	2527	—
$187^h\ 0^m$	2476	—

Die Wassergehalte, wie sie in der letzten Spalte der vorhergehenden Tabellen mitgeteilt sind, wurden aus den gemessenen Werten der spezifischen Leitfähigkeit aus dem zwecks genauer Interpolation in vergrößertem Maßstabe gezeichneten Anfangsteil der Fig. 2 abgelesen.

Aus den Versuchen ergibt sich eine deutliche, stetige Steigerung der Leitfähigkeit mit der Reaktionsdauer. Nur bei der Reaktion mit $6 \cdot 8^1/_2$ Mol H_2SO_4 im Liter tritt bei längerer Versuchsdauer eine Abnahme derselben ein. Hier superponieren eben bereits Mesityloxydbildung und andere Nebenreaktionen, die schon äußerlich an einer Braunfärbung und Verharzung der Flüssigkeit bemerkbar sind. Trägt man die gebildete Wassermenge in Abhängigkeit von Reaktionszeit auf, so erhält man die folgende Fig. 3. Man sieht ohne weiteres, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Schwefelsäurekonzentration

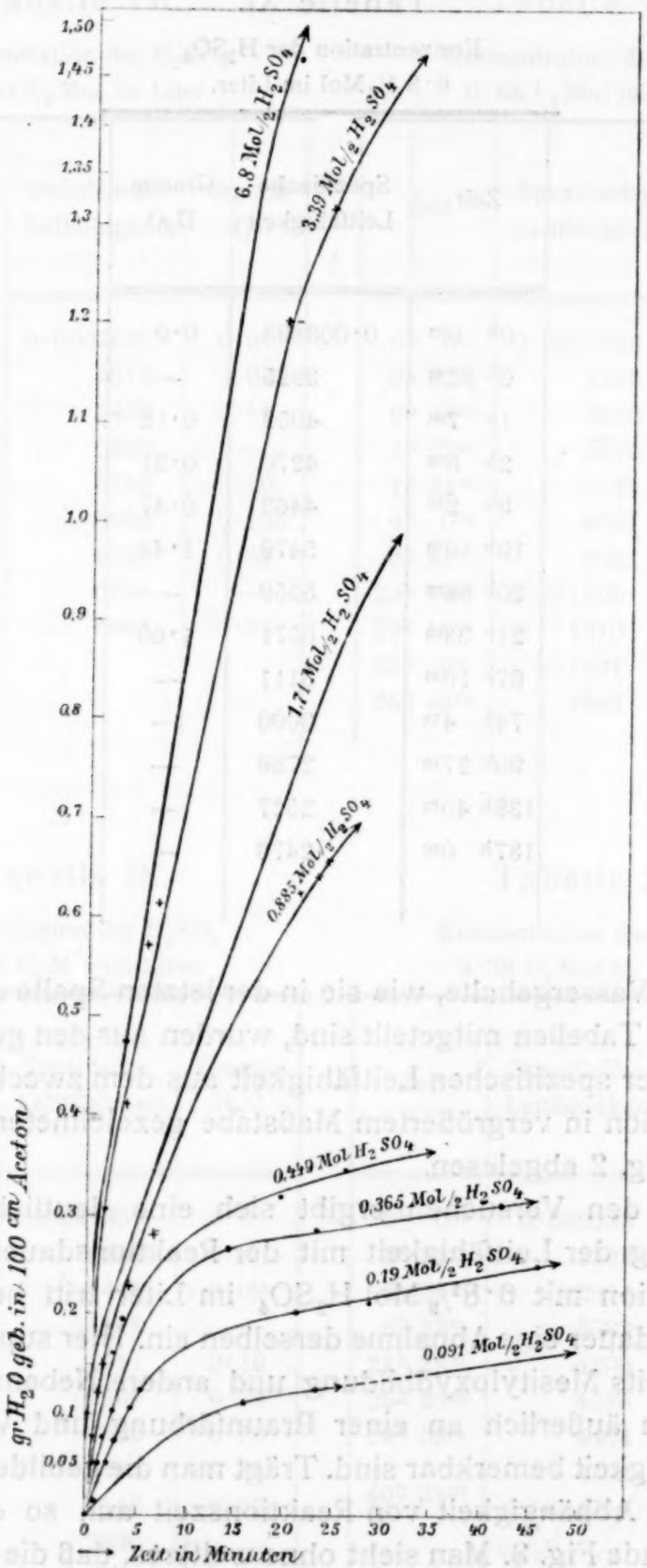

1,50
1,45
1,4
1,35
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,05
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50
Zeit in Minuten
gr H2O geb. in 100 cm Aceton
6,8 Mol/2 H2SO4
3,39 Mol/2 H2SO4
1,71 Mol/2 H2SO4
0,885 Mol/2 H2SO4
0,449 Mol H2SO4
0,365 Mol/2 H2SO4
0,19 Mol/2 H2SO4
0,091 Mol/2 H2SO4

Fig. 3.

zunimmt. Dies wird besonders auffällig, wenn man für eine bestimmte Reaktionszeit, beispielsweise von 20 Stunden, die gebildete Wassermenge in Abhängigkeit von dem Schwefelsäuregehalt aufträgt. Man sieht in Fig. 4, daß besonders anfangs die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der Schwefelsäurekonzentration ansteigt, d. h. gleicher Zunahme der Schwefelsäuregehalte entsprechen für bestimmte Zeit gleicher Zunahme des gebildeten Wassers.

Man wäre geneigt, von vornherein an eine katalytische Beschleunigung dieser Reaktion durch Schwefelsäure zu denken. Eine nähere Überlegung zeigt, daß eine solche nicht oder nur in untergeordnetem Maße eine Rolle spielen kann.

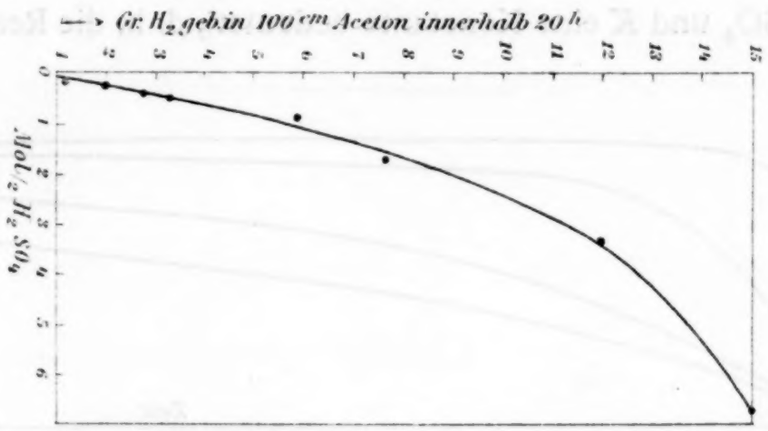


Fig. 4.

Betrachtet man die Reaktionskurven der Fig. 3, so sieht man, daß bei niedriger Schwefelsäurekonzentration die asymptotische Näherung an einen Gleichgewichtszustand viel früher beginnt als bei höherer Schwefelsäurekonzentration. Dies deutet darauf hin, daß die Lage des Gleichgewichtes abhängig ist von der Konzentration der Schwefelsäure, d. h. weiter, daß die Schwefelsäure dynamisch unter Hydratbildung beteiligt ist. Denn eine rein katalytische Beeinflussung der Schwefelsäure müßte unabhängig von der Konzentration derselben zum gleichen Gleichgewichtszustand führen. Die Reaktionskurve müßte dann schematisch den in Fig. 5 dargestellten Verlauf zeigen.

Die Reaktionsfolge für die Reaktionen zwischen H_2SO_4 und Aceton dürfte also folgende sein:

$$2\ \text{Aceton} + H_2SO_4 \rightarrow H_4O.H_2SO_4 + \text{Mesityloxyd}.$$

Da Aceton im Überschuß vorhanden ist, verläuft die Reaktion bezüglich Schwefelsäure praktisch vollkommen nach einer Richtung.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K.C_{H_2SO_4}$$

(wo x die zur Zeit t umgesetzte Menge, $C_{H_2SO_4}$ die Konzentration der H_2SO_4 und K eine Konstante bedeutet), d. h. die Reaktions-

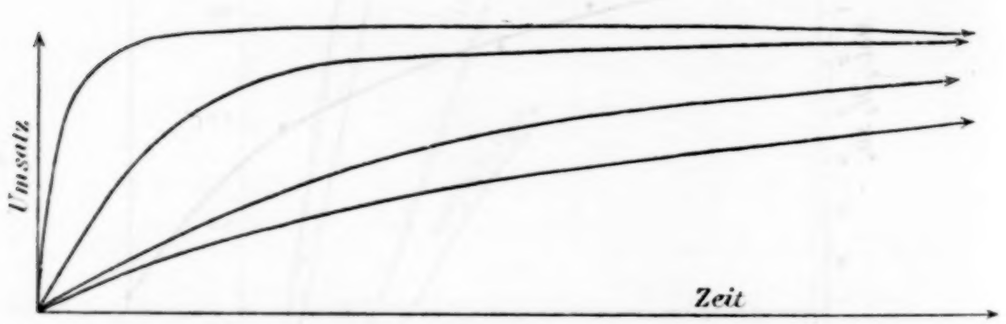


Fig. 5.

geschwindigkeit erfolgt proportional der Konzentration der vorhandenen Schwefelsäure.

Die bei höherer Schwefelsäurekonzentration beobachtbare Abweichung mag eben darauf zurückzuführen sein, daß bei den hierbei verbrauchten Aceton-, beziehungsweise gebildeten Mesityloxydmengen die oben angenommenen Näherungen nicht mehr erlaubt sind.

Aus den kinetischen Versuchen geht, wie aus Fig. 3 deutlich zu sehen ist, hervor, daß innerhalb einer halben Stunde bei Schwefelsäurekonzentration bis $1\ \frac{\text{Mol}}{2}$ nicht mehr als

0·08 Volumprozent H_2O, bei Schwefelsäurekonzentration bis zu $3\frac{\text{Mol}}{2}$ im Liter nicht mehr als 0·2 Volumprozent H_2O gebildet werden. Es geht also aus unseren Versuchen hervor, daß beim Mischen von Schwefelsäure mit Aceton in Lösungen nicht zu hoher Konzentration die Aceton-Schwefelsäuremischung wohl nicht als absolut wasserfrei anzusprechen ist, daß aber gleichwohl bei tiefer Temperatur innerhalb nicht zu langer Zeit (unter 1 Viertelstunde) die gebildete Wassermenge relativ nur sehr gering ist.

Über die Bestandteile tierischer Fette.

Das Fett von Cervus elaphus

von

J. Klimont und **E. Meisl.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1913.)

Der eine von uns hat eine Reihe von Untersuchungen über Glyceride tierischer Fette in Aussicht gestellt.[1] Nachdem uns eine genügende Menge Hirschtalg zur Verfügung gestellt wurde, unternahmen wir es, dieses Produkt in der von uns bisher beobachteten Weise einer Untersuchung auf dessen Fettelemente zu unterziehen.

Über den Hirschtalg liegen nur allgemeine Beobachtungen vor:

Amthor und Zink[2] fanden:

Dichte	0·9070
Schmelzpunkt	51 bis 52° C.
Erstarrungspunkt	39° C.
Verseifungszahl	199·9
Jodzahl	25·7
Säurezahl	3·5

Beckurts und Ölze fanden:[3]

Schmelzpunkt	49 bis 49·5° C.
Erstarrungspunkt	48° C.
Jodzahl	20·5

[1] Vgl. diese Sitzungsberichte, Bd. CXXI, Abt. IIb. Februar 1912.

[2] Zeitschr. für anal. Chemie 1897, p. 4.

[3] Archiv für Pharmacie 1895, p. 429.

Das uns zur Verfügung gestellte Rohmaterial stellte eine feste, harte lichte Masse vor. Eine Prüfung auf dessen Konstanten ergab folgende Werte:

Dichte (50° C.)	0·9066
Säurezahl	20·5
Verseifungszahl	203·5
Jodzahl	19·3
Schmelzpunkt nach Pohl	48·0° C.
Erstarrungspunkt	47·5° C.

Das Fett wurde in Aceton in der Wärme gelöst, in der Kälte auskrystallisieren gelassen und gründlich abgesaugt. Obgleich nach kurzer Zeit die öligen Bestandteile im Fette augenscheinlich nicht mehr vorhanden waren, mußte dennoch die Krystallisation elfmal wiederholt werden, ehe eine Konstanz des Schmelzpunktes zu erzielen war. Die lufttrockene Substanz, welche in Nadeln krystallisiert, ergab bei der Untersuchung folgende Zahlen:

Schmelzpunkt: 62·5 bis 63·5° C.

I. 1·0220 *g* Substanz verbrauchten zur Verseifung 9·6 *cm³* Kalilauge vom Titer 1 *cm³* = 0·02105 *g* KOH.

II. 0·6320 *g* Substanz verbrauchten zur Verseifung 6·0 *cm³* Kalilauge vom Titer 1 *cm³* = 0·0260 *g* KOH.

Für Distearinsäure-Palmitinsäureglycerid $(C_{18}H_{35}O_2)_2(C_{16}H_{31}O_2)C_3H_5$ wurde

berechnet	gefunden	
196·03	195·47	197·7

Jodzahl: 0.

Demnach muß das Vorhandensein eines Palmitinsäure-Distearinsäureglycerids angenommen werden. Diese Verbindung ist in Fetten bereits wiederholt angetroffen worden. Hansen[1] erhielt sie aus Rindstalg mit dem Schmelzpunkt 62·5° C.

Kreis und Hafner[2] isolierten sie aus Rinds- und Hammelfett und stellten sie aus Distearinsäureglycerid und

[1] Vgl. Lewkowitsch, Anal. d. Fette I, p. 18.

[2] Ber. der Deutsch. chem. Ges. 1903, p. 1123.

Palmitinsäure synthetisch her. Guth erhielt die gleiche Verbindung aus α-Monopalmitin [$C_{16}H_{31}O_2.H_2C.CH(OH).CH_2(OH)$] und Stearinsäure auf synthetischem Wege. Der Schmelzpunkt des Guth'schen Präparates liegt bei 63° C.; derjenige des Präparates von Kreis und Hafner bei 63·5° C.

Um die Anwesenheit dieses Glycerids sicherzustellen, wurde das Präparat mit alkoholischer Kalilauge verseift und durch Versetzen mit Schwefelsäure aus der wässerigen Seifenlösung das Fettsäuregemenge isoliert. Letzteres zeigte einen Schmelzpunkt von 63° C.

Dieser Schmelzpunkt entspricht nach der von Heintz[1] aufgestellten Tabelle einem Gehalt von 70% Stearinsäure und 30% Palmitinsäure. Da das Mengenverhältnis des in einem Palmitodistearinsäureglycerid enthaltenen Stearinsäure-Palmitinsäuregemisches sich zu 68·9% Stearinsäure und 31·1% Palmitinsäure berechnet, so wurde auf diese Weise die angenommene Zusammensetzung bestätigt.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol konnte zwar keine reine Stearinsäure gewonnen werden, jedoch sicherte der schließliche Schmelzpunkt von 68 bis 69° C. die Anwesenheit von mindestens 90% Stearinsäure.

In letzter Zeit hat sich A. Bömer mit dem Palmitodistearin sehr eingehend beschäftigt.[2] Er hat die Anwesenheit dieses Glycerids im Hammeltalg bestätigt und mit Limprich zusammen auch die synthetische Herstellung eines β-Palmitdistearins vorgenommen. Nach diesen beiden Forschern ist es letzteres Produkt, welches bei 63° C. schmilzt, während α-Palmitodistearin einen Schmelzpunkt von 68° C. besitzt. Es kann demnach, da bei der Synthese Bömer's und Limprich's Umlagerungen nicht wie bei früher vorgenommenen Synthesen zur Geltung gelangen konnten, auch das durch unsere Untersuchung im Hirschtalg nachgewiesene Glycerid nur mit dem β-Palmitodistearin identifiziert werden.

Im Rindstalg wurden noch andere Glyceride aufgefunden, bei welchen ein Glycerylhydroxyl mit Ölsäure verbunden ist.

---

[1] Alm. Chem. und Pharm., *92*, 295.

[2] Zeitschr. für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, 1913, p. 366.

Hansen hat Oleodipalmitin $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)(C_{16}H_{31}O_2)_2$ und Oleopalmitostearin $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$ darin gefunden. Es ist wahrscheinlich, daß auch der Hirschtalg ähnliche Verbindungen enthält, wenngleich deren Isolierung schwierig ist, da sie zweifellos in weit geringerer Menge vorhanden sind.

Spricht doch schon bei diesem Fette die weit geringere Jodzahl (20) gegenüber dem Rindstalg (46 bis 47) dafür, daß die Ölsäure enthaltenden Verbindungen spärlicher vorkommen müssen.

Diese Untersuchung wurde nicht nur vorgenommen, um die Zusammensetzung des Hirchtalgs zu ermitteln, sondern auch, um vergleichsfähiges Material für die Zusammensetzung der tierischen Fette herbeizuschaffen.

Wenngleich die bisherigen Untersuchungen ungenügend sind, um Gesetzmäßigkeiten zu behaupten, muß dennoch mit Rücksicht auf das Ergebnis dieser Untersuchung darauf hingewiesen werden, daß Rind und Hirsch, diese beiden nahe verwandten Tiere, in den höchst schmelzenden Anteilen ihrer Fette identische Fettelemente besitzen.

Diese Tatsache muß hervorgehoben werden, da die genannten Fette in den allgemeinen analytischen Kennzeichen keineswegs übereinstimmen.

Über die drei isomeren Di-α-naphthoylbenzole

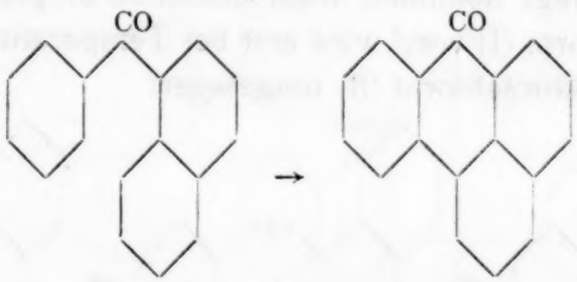
von

Christian Seer und **Otto Dischendorfer.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1913.)

Nach Versuchen von Scholl und Seer[1] vermag wasserfreies Aluminiumchlorid aromatisch gebundenen Wasserstoff schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen abzuspalten, und zwar sind dieser Reaktion nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern auch mehrkernige aromatische Ketone zugänglich, falls die Möglichkeit zur Bildung eines neuen Sechsringes gegeben ist. So liefert z. B. α-Naphthylphenylketon beim Verbacken mit Aluminiumchlorid Benzanthron:

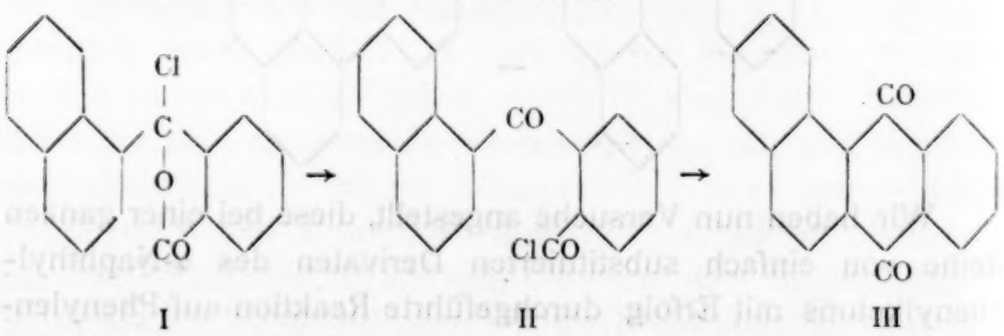


Wir haben nun Versuche angestellt, diese bei einer ganzen Reihe von einfach substituierten Derivaten des α-Naphthylphenylketons mit Erfolg durchgeführte Reaktion auf Phenylendiketone auszudehnen und haben zu diesem Zwecke die bisher unbekannten drei isomeren Di-α-naphthoylbenzole dargestellt, über die wir im folgenden berichten wollen. Beim Verbacken dieser Substanzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid haben wir kein einheitliches Reaktionsprodukt isolieren können.

[1] Liebig's Annalen. *394*, 111 (1912).

Die *p*- und *m*-Verbindung gewannen wir nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion durch Einwirkung von Terephthal-, beziehungsweise Isophthalsäurechlorid auf Naphthalin unter Berücksichtigung der von Caille[1] zur Vermeidung der Bildung von β-isomeren Naphthalinderivaten angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Beide Säurechloride wirken schon in der Kälte äußerst lebhaft auf Naphthalin ein; die in guter Ausbeute erhaltenen Rohketone setzten jedoch, obwohl sie nach der Analyse bereits annähernd rein waren, allen Krystallisationsversuchen einen energischen Widerstand entgegen, so daß wir nur kleine Substanzmengen beider Körper in krystallisierter Form erhalten konnten.

Infolge der bekannten Eigenschaft der *o*-Dicarbonsäurechloride, bei Friedel-Crafts'schen Synthesen in der unsymmetrischen Form zu reagieren, haben wir zur Darstellung des *o*-Di-α-naphthoylbenzols von vornherein auf die Anwendung des Phthalylchlorids verzichtet und haben nur einen Versuch angestellt, das Chlorid der α-Naphthoyl-*o*-benzoesäure mit Naphthalin in Reaktion zu bringen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet jedoch keine Einwirkung statt, während bei erhöhter Temperatur 1,2-Benzanthrachinon[2] (III) gebildet wird.[3] Das Chlorid liegt demnach wahrscheinlich ursprünglich in der tautomeren Form (I) vor,[4] wird erst bei Temperaturerhöhung in das normale Säurechlorid (II) umgelagert



I II III

[1] Compt. rend., *153*, 393 (1911).

[2] Zur Nomenklatur siehe Scholl, Berl. Ber., *44*, 1662 (1911); Scholl und Eberle, Monatshefte für Chemie, *32*, 1048 (1911).

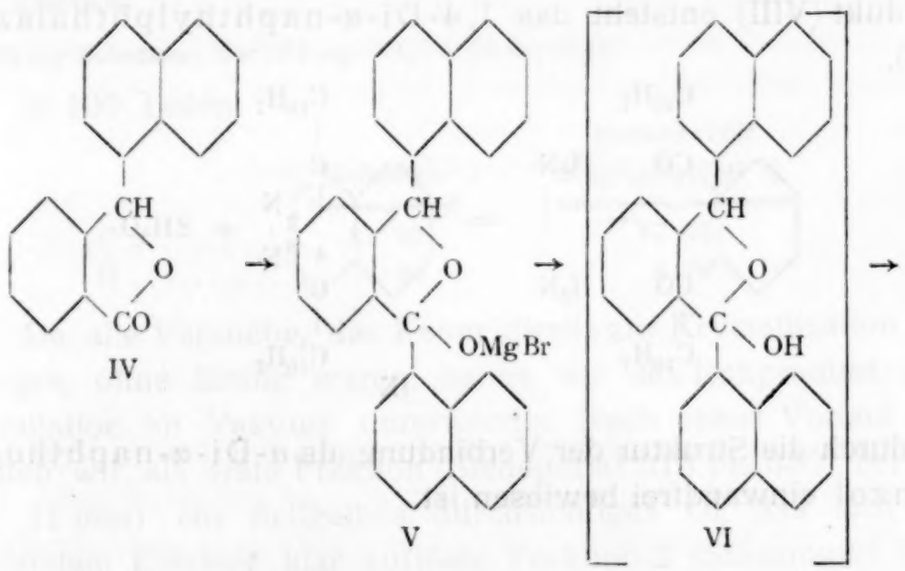
[3] Vgl. Graebe, Liebig's Annalen, *340*, 249 (1905).

[4] Vgl. Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, *25*, 1164 (1904); H. Meyer, Monatshefte für Chemie, *25*, 1177 (1904); G. Egerer und H. Meyer, Monatshefte für Chemie, *34*, 69 (1913).

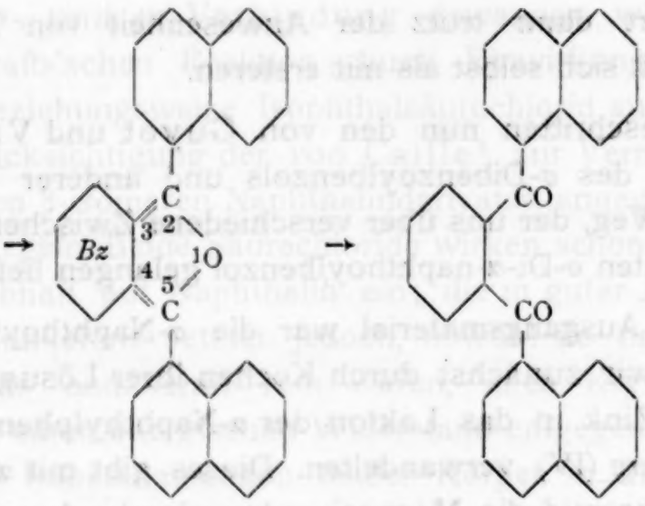
und reagiert dann trotz der Anwesenheit von Naphthalin schneller mit sich selbst als mit ersteren.

Wir beschritten nun den von Guyot und Vallet[1] zur Darstellung des *o*-Dibenzoylbenzols und anderer *o*-Diketone benutzten Weg, der uns über verschiedene Zwischenkörper zu dem gesuchten *o*-Di-α-naphthoylbenzol gelangen ließ.

Unser Ausgangsmaterial war die α-Naphthoyl-*o*-benzoesäure, die wir zunächst durch Kochen ihrer Lösung in Essigsäure mit Zink in das Lakton der α-Naphthylphenylcarbinol-*o*-carbonsäure (IV) verwandelten. Dieses gibt mit α-Naphthylmagnesiumbromid die Magnesiumdoppelverbindung V, welche beim Behandeln mit Salzsäure zunächst das von uns wegen seiner Zersetzlichkeit nicht isolierte Dihydrofurfuranderivat VI liefert und dann durch Abspaltung von Wasser in 2,5-Di-α-naphthyl-3,4-benzfurfuran (VII) übergeht.



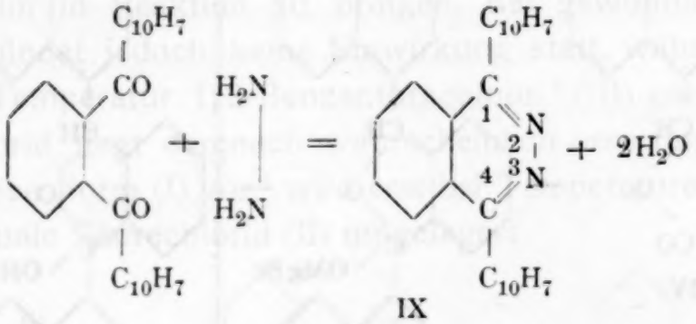
[1] Ann. d. chim. et phys. (8), *23*, 363 (1911).



VII VIII

Durch Oxydation des letzteren mit Bichromat erhält man unter Aufspaltung des Furanringes das *o*-Di-α-naphthoylbenzol (VIII).

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Oxydationsprodukt (VIII) entsteht das 1,4-Di-α-naphthylphthalazin (IX),

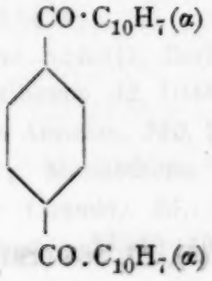


IX

wodurch die Struktur der Verbindung als *o*-Di-α-naphthoylbenzol einwandfrei bewiesen ist.

Experimenteller Teil.

p-Di-α-naphthoylbenzol.



23·8 *g* fein gepulvertes Aluminiumchlorid werden in kleinen Portionen im Verlauf von 3 Stunden unter Außenkühlung mit fließendem Wasser (Chlorcalciumverschluß) in eine Lösung von 8·75 *g* Terephthalylchlorid[1] und 12 *g* Naphthalin in 50 cm^3 Schwefelkohlenstoff eingetragen. Wenn die anfangs sehr lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung schwächer geworden ist, hört man mit dem Kühlen auf und läßt das Gemisch dann noch 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf gießt man die Schwefelkohlenstofflösung ab, zersetzt den Bodenkörper vorsichtig unter Vermeidung zu starker Erwärmung mit Wasser und behandelt das zähe Harz zunächst in saurer, dann in alkalischer Flüssigkeit mit Wasserdampf. Das auf diese Weise von unveränderten Ausgangsprodukten befreite, beim Erkalten zu einer hellbraunen, glasigen Masse erstarrende Keton wurde für die Anaslye bei 120° getrocknet, wobei es zu einer durchsichtigen Schmelze zusammenfloß. Ausbeute 15·5 *g*, d. i. 93% der Theorie.

7·732 *mg* Substanz: 24·772 *mg* CO_2; 3·20 *mg* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{18}O_2$ (386·1)
C	87·36	87·01
H	4·64	4·70

Da alle Versuche, das Keton direkt zur Krystallisation zu bringen, ohne Erfolg waren, haben wir das Rohprodukt der Destillation im Vakuum unterworfen. Nach etwas Vorlauf erhielten wir als erste Fraktion (Siedepunkt 315 bis 330° bei 20 bis 11 *mm*) ein hellgelbes durchsichtiges Öl, das sich in siedendem Eisessig klar auflöste. Fraktion 2 (Siedepunkt 330 bis 335° bei 11 *mm*) war bereits durch Zersetzungsprodukte etwas dunkel gefärbt und löste sich nur teilweise in Eisessig. Die über 335° übergehenden Anteile (etwa die Hälfte der angewandten Substanz) waren stark dunkelgefärbte, in den tiefersiedenden Lösungsmitteln unlösliche Zersetzungsprodukte. Die Eisessiglösungen der Fraktionen 1 und 2 schieden beim Erkalten zunächst harzige Produkte aus, von denen bei beginnen-

[1] Journ. f. pr. Chem. (2), *74*, 123 (1906).

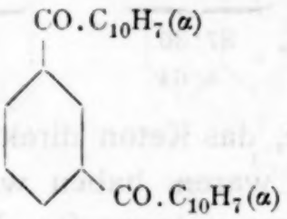
der Krystallisation abgegossen wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren der so gewonnenen Krystallmasse aus Eisessig unter Verwendung von Tierkohle erhielten wir farblose, zu Rosetten zusammengesetzte, stark glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 233 bis 234°. Später ist es uns gelungen, mit Hilfe dieser Impfkrystalle auch aus dem Rohprodukt ohne vorhergehende Destillation Krystalle zu erhalten; jedoch war die Ausbeute an reinem krystallisiertem Keton in allen Fällen sehr schlecht.

3·702 *mg* Substanz: 11·81 *mg* CO_2; 1·59 *mg* H_2O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{18}O_2$ (386·1)
C	87·00	87·01
H	4·81	4·70

p-Di-α-naphthoylbenzol ist unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol; siedender Eisessig nimmt es mittelleicht auf, während es in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schon in der Kälte sehr leicht löslich ist. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blutrot.

m-Di-α-naphthoylbenzol



entsteht nach der für die *p*-Verbindung gegebenen Vorschrift durch Einwirkung von Isophthalylchlorid[1] auf Naphthalin. Das in der oben beschriebenen Weise bearbeitete, in einer Ausbeute von 89% der Theorie erhaltene Rohketon ergab folgende Analysenwerte:

0·2456 *g* Substanz: 0·7781 *g* CO_2; 0·1118 *g* H_2O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{18}O_2$ (386·1)
C	86·40	87·01
H	5·09	4·70

[1] Dargestellt nach Schreder, Berl. Ber., *7*, 708 (1874).

Zur Reinigung wurde die Verbindung in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen Chloroform gelöst, die Lösung im offenen Kolben mit Tierkohle gekocht, wobei gleichzeitig die zur besseren Lösung zugesetzte kleine Menge Chloroform verdampft, und das Filtrat mit Wasser gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges wurde eine nicht zu konzentrierte Eisessiglösung im offenen Gefäß der freiwilligen Verdunstung überlassen. Von den zunächst ausgeschiedenen Harzen wurde bei beginnender Krystallisation abgegossen und nach mehrwöchigem Stehen die Krystalle abfiltriert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren derselben aus verdünntem Pyridin erhielten wir dann glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 191°.

4·639 *mg* Substanz: 14·833 *mg* CO_2; 1·92 *mg* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{18}O_2$ (386·1)
C	87·20	87·01
H	4·63	4·70

m-Di-α-naphthoylbenzol zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die *p*-Verbindung, ist jedoch im allgemeinen etwas leichter löslich als diese. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist ebenfalls blutrot.

Lakton der α-Naphthylphenylcarbinol-*o*-carbonsäure [1] (Formel IV).

10 *g* α-Naphthoyl-*o*-benzoesäure werden in 100 *cm*³ Essigsäure (auf 4 Teile Eisessig 1 Teil Wasser) mit 20 *g* granuliertem Zink am Rückflußkühler 6 Stunden zum Sieden erhitzt und heiß vom ungelösten Zink abfiltriert. Beim Stehen der Lösung scheidet sich das Lakton allmählich in Form lichtgelber, stark zinkhaltiger Krystalle aus, die zur Entfernung der

[1] Vgl. 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäurelakton, Scholl und Tritsch, Monatshefte für Chemie, *32*, 1006 (1911); sowie Benzhydrylcarbonsäurelakton, F. Ullmann, Liebig's Annalen, *291*, 24 (1896).

anorganischen Beimengungen wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht werden. Ausbeute 5·5 *g*. Die nicht reduzierte Säure wird durch Fällen der Mutterlauge mit Wasser zurückgewonnen.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Lakton in schwach gelblich gefärbten spießigen Krystallen vom Schmelzpunkt 135 bis 136°.

0·0933 *g* Substanz: 0·2839 *g* CO_2; 0·0412 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_2$ (260·1)
C	82·99	83·01
H	4·94	4·61

α-Naphthylphenylcarbinol-*o*-carbonsäurelakton ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und Aceton, etwas schwerer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in heißer Sodalösung und kalter verdünnter Natronlauge. Beim Kochen mit Natronlauge geht die Substanz in Lösung unter Aufspaltung des Laktonringes. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte nicht; beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit braun.

2, 5-Di-α-naphthyl-3, 4-benzfurfuran (Formel VII).

Zu einer Lösung von 5 *g* vollkommen trockenem α-Naphthylphenylcarbinol-*o*-carbonsäurelakton in 50 cm^3 Benzol läßt man eine absolutätherische Lösung von α-Naphthylmagnesiumbromid (bereitet aus 0·78 *g* Magnesiumspänen und 8·3 *g* α-Bromnaphthalin) unter fortwährendem Umschütteln im Verlauf einer Stunde zutropfen (das Lakton muß stets im Überschuß sein, da die Reaktion sonst anders verläuft.)[1] Die Magnesiumdoppelverbindung (Formel V) scheidet sich dabei als flockiger, weißer Niederschlag an den Wandungen des Gefäßes aus. Nachdem alles zugegeben ist, erhitzt man zur Vervollständigung der Reaktion am Rückflußkühler (Chlorcalciumverschluß) noch 4 Stunden auf dem Wasserbad und fügt nach dem Abkühlen solange tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis alles in

[1] Vgl. Guyot und Vallet, Ann. d. chim. et phys. (8), *23*, 368 ff. (1911).

Lösung gegangen ist. Die anfangs schwachgelbe Lösung wird nach kurzer Zeit intensiv gelb und nimmt die prachtvolle moosgrüne Fluoreszenz des Furfuranderivates an. Nach etwa einstündigem Stehen trennt man im Scheidetrichter, trocknet das Benzol-Äthergemisch mit Chlorcalcium und konzentriert es im Vakuum bei 40 bis 50° bis auf ein kleines Volumen. Das 2,5-Di-α-naphthyl-3,4-benzfurfuran krystallisiert dann in stark gelb gefärbten glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 166° aus, die abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und für die Analyse im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute 3·5 *g*, d. i. 46% der Theorie (durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man ein weniger reines Produkt, aus dem man aber auch durch Oxydation mit Natriumbichromat nach der folgenden Vorschrift *o*-Di-α-naphthoylbenzol gewinnen kann).

0·2171 *g* Substanz: 0·7214 *g* CO_2; 0·0931 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{18}O$ (370·2)
C	90·63	90·81
H	4·80	4·86

Die Substanz ist sehr wenig löslich in Äther und Ligroin, leicht (schon in der Kälte) löslich in Benzol und Chloroform; ebenfalls leicht in siedendem Eisessig und Alkohol. Das letzte Mittel löst sie in der Kälte wenig, so daß es zum Umkrystallisieren am Geeignetsten erscheint. Alle Lösungen sind stark gelb gefärbt und zeigen eine leuchtend grüne Fluoreszenz.

o-Di-α-naphthoylbenzol (Formel VIII).

Zu der heißen Eisessiglösung von einem Teil 2,5-Di-α-naphthyl-3,4-benzfurfuran gibt man die gleiche Gewichtsmenge Natriumbichromat (gelöst in wenig Wasser) und erhitzt eine halbe Stunde zum Sieden, gießt in heißes Wasser ein, filtriert den ausgeschiedenen weißen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser gut aus. Ausbeute quantitativ. Die Substanz krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 130 bis 131°.

0·0936 *g* Substanz: 0·2980 *g* CO_2; 0·0406 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{18}O_2$ (386·1)
C	86·83	87·01
H	4·85	4·70

o-Di-α-naphthoylbenzol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; wenig löslich ist es in Ligroin und kaltem Alkohol. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist kirschrot.

1, 4-Di-α-naphthylphthalazin (Formel IX).

0·6 *g* *o*-Di-α-naphthoylbenzol wurden in so viel Alkohol gelöst, daß beim Zusatz von 4 *cm*³ einer 50prozentigen Hydrazinhydratlösung keine Fällung erfolgte und die Lösung $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols in einer Krystallisierschale schied sich das Azin in rhombischen, fast rechtwinkeligen Täfelchen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sinterte die Substanz oberhalb 162° und schmolz bei 176°.

0·3837 *g* Substanz: 25·4 *cm*³ N (22·5°: 732 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{18}N_2$ (382·2)
N	7·37	7·33

1,4-Di-α-naphthylphthalazin ist leicht löslich in siedendem Methyl- und Äthylalkohol; die meisten anderen organischen Lösungsmittel lösen es schon in der Kälte leicht.

Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes des 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylesters mit Benzaldehyd[1]

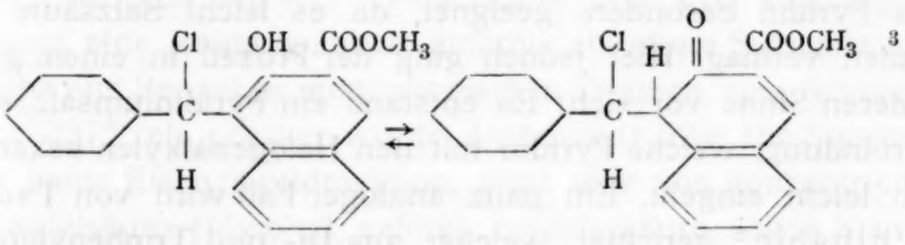
von

Leo Roslav.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1913.)

Das von Friedl[2] erhaltene Kondensationsprodukt des Benzaldehyds mit dem 2-Oxynaphtoesäuremethylester-3, der 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3



[3]

ist, wie der Genannte in einer Reihe von Reaktionen bewiesen hat, durch sein außerordentlich reaktionsfähiges Halogen ausgezeichnet. Es läßt sich nämlich leicht durch Gruppen, wie OH, OCH_3, OC_2H_5, NH_2, HNC_6H_5 usw. ersetzen. Es erschien somit

---

[1] Diese und die unmittelbar folgenden drei Abhandlungen schließen sich einer Arbeit an, die F. Friedl (Monatshefte für Chemie, *31*, 917 [1910]) auf meine Veranlassung ausgeführt hat. Die Untersuchung wird fortgesetzt und ich behalte mir die Diskussion der Ergebnisse in dem Zeitpunkte vor, wo ein umfangreicheres experimentelles Material zur Verfügung stehen wird.

Goldschmiedt.

[2] Monatshefte für Chemie, *31*, 917 (1910).

[3] Ibidem, p. 920. Die Formeln der im weiteren zu beschreibenden Substanzen werden nur in der Enolform angeführt werden.

von Interesse, diese Erscheinung an weiteren Reaktionen zu studieren, um so mehr, als die in Rede stehende Verbindung, wie auch die meisten Derivate derselben einen Gleichgewichtszustand zwischen Enol- und Ketoform darzustellen scheinen, worauf die grüne Eisenchloridreaktion hindeutet.[1] Meine auf Veranlassung von Prof. Goldschmiedt ausgeführten Untersuchungen erstrecken sich hauptsächlich auf die Umsetzungen des Halogens des Kondensationsproduktes mit verschiedenen Aminen. Es zeigte sich, daß dieselben schon in der Kälte glatt reagieren, was wohl auf den Umstand zurückzuführen ist, daß die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure durch ein zweites Molekül des betreffenden Amins unter Bildung eines Salzes gebunden wird. Eine Ausnahme bildet nur Harnstoff, welcher infolge seiner Schwerlöslichkeit in dem angewandten Lösungsmittel (Aceton) sehr träge reagiert. Die Versuche mit Phenolen ergaben, daß die Umsetzung des Halogens allerdings nicht so leicht erfolgt.

Es wurde auch versucht, durch Abspaltung des HCl-Moleküls vom Kondensationsprodukt in seiner Ketoform eine orthochinoide Verbindung zu erhalten; zu diesem Zweck erschien das Pyridin besonders geeignet, da es leicht Salzsäure zu binden vermag. Hier jedoch ging der Prozeß in einem ganz anderen Sinne vor sich: Es entstand ein Pyridiniumsalz, eine Verbindung, welche Pyridin mit den Halogenalkylen bekanntlich leicht eingeht. Ein ganz analoger Fall wird von Tschitschibabin[2] berichtet, welcher aus Di- und Triphenylbrommethan und Pyridin derartige Salze erhalten hat. Auch P. Fischer[3] hat durch Einwirkung von Triphenylmethylchlorid auf Pyridin ein Pyridiniumsalz dargestellt.

Es ist zu erwarten, daß sich zwei Moleküle des chlorhaltigen Kondensationsproduktes miteinander verbinden werden, wenn man Natrium auf dasselbe einwirken läßt. In der Tat ging diese Reaktion — wenn auch sehr träge — vor sich. Diese Trägheit erklärt sich zum Teile dadurch, daß das Natrium,

---

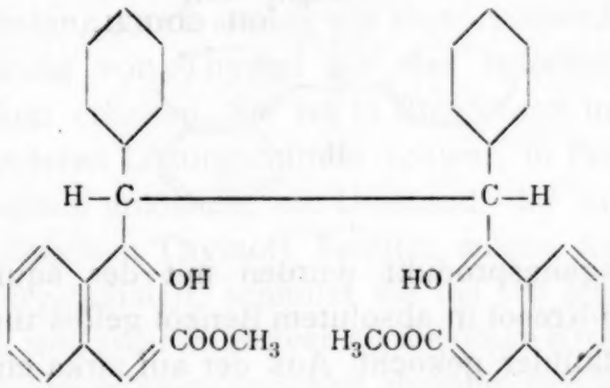
[1] L. c., p. 922.

[2] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., *34*, 133 bis 140. Chem. Zentr., *73*, 1, p. 1301 (1902).

[3] Journ. f. prakt. Chemie, *82*, 521. E. v. Meyer.

welches als feiner Draht in Lösung gebracht wurde, sich rasch mit einer Kochsalzkruste bedeckte, die das Metall vor weiterer Einwirkung schützte. Es entstand:

α, β-Diphenyl-α, β-di-2-oxynaphtoesäure-3-methylester-äthan.



4 *g* Kondensationsprodukt wurden 10 Stunden in absoluter benzolischer Lösung mit Natrium am Wasserbad gekocht. Nachdem das Kochsalz und das überschüssige Natrium abfiltriert worden waren, krystallisierte aus der eingeengten Lösung eine kaum gelblich gefärbte chlorfreie Substanz aus, welche aus Benzol in mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 227° rein erhalten wurde. Ausbeute 0·52 *g*. Die Substanz gibt keine Eisenchloridreaktion, wird aber von konzentrierter Schwefelsäure rotviolett gefärbt. Perchlorsäure sowie Stannichlorid färben sie in der Kälte nur schwach rot, beim Erwärmen rot mit Eisessig vermischte Schwefelsäure (9 : 1)[1] gibt keine Färbung.

0·1552 *g* Substanz gaben 0·1236 *g* AgJ.

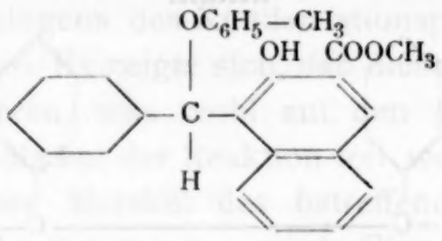
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{36}H_{24}O_4(OCH_3)_2$
OCH_3.....	10·52	10·65

[1] Unter »zehnprozentige Schwefelsäure« ist im Folgenden nur solche zu verstehen.

Friedl hat schon gezeigt, daß so wie die aliphatischen Alkohole auch Phenol glatt unter Salzsäureaustritt reagiere. Ähnlich verhält sich auch *p*-Kresol:

1-*p*-Oxytolylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



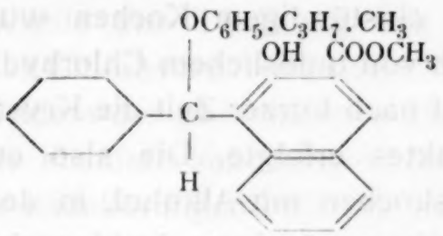
3 *g* Ausgangsprodukt wurden mit der äquimolekularen Menge von *p*-Kresol in absolutem Benzol gelöst und 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der auf zirka ein Drittel des Volums eingeengten Lösung fiel die schwach hellgelb gefärbte Substanz aus, die zwecks Trennung von überschüssigem Kresol mit Alkohol, in dem nur das Kresol löslich ist, behandelt und hierauf dreimal aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz besteht aus mikroskopischen Krystallblättchen. Sie schmilzt bei 192 bis 193°. Ausbeute zirka 2 *g*. Mit Eisenchlorid tritt allmählich nur schwache grüne Färbung ein, sobald die Substanz in Alkohol heiß gelöst und die Lösung abgekühlt wird; sonst ist die Reaktion infolge der Schwerlöslichkeit in Alkohol negativ. Die konzentrierte Schwefelsäure färbt sie rotviolett, $SnCl_4$ schwach rot; mit Perchlorsäure wie mit zehnprozentiger H_2SO_4 keine Farbenänderung.

I. 0·2138 *g* Substanz gaben 0·6134 *g* CO_2 und 0·1064 *g* Wasser.
II. 0·1950 *g* Substanz gaben 0·1156 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{19}O_3(OCH_3)$
	I	II	
C	78·25	—	78·36
H	5·56	—	5·57
OCH_3	—	7·83	7·79

1-(1-Methyl-4-methoäthyl-3-oxyphenyl)-benzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



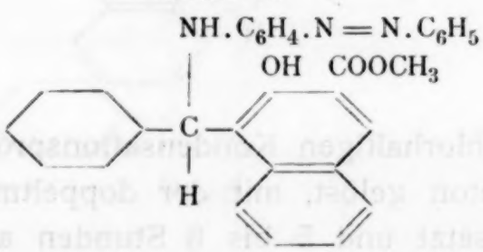
Die Substanz wurde analog wie die vorstehend beschriebene bei Einwirkung von Thymol auf das chlorhaltige Kondensationsprodukt erhalten. Sie ist in Chloroform und Essigäther löslich, in anderen Lösungsmitteln schwer, in Petroläther aber fast vollkommen unlöslich, ein Umstand, der zur Entfernung des darin löslichen Thymols benutzt wurde. Aus Chloroform dreimal umkrystallisiert, schmilzt sie bei 187 bis 188°. Sie ist gelb gefärbt, und zwar intensiver als die obige Kresylverbindung und besteht aus mikroskopischen rhombischen Blättchen. Die Ausbeute war hier kleiner als bei der Reaktion mit Kresol: nur etwa 1·2 *g* aus 3 *g* Ausgangsprodukt. Die Eisenchloridreaktion ist grün, tritt allmählich ein und ist intensiver, wenn die Substanz heiß gelöst ist. Die konzentrierte Schwefelsäure färbt sie rotviolett, $SnCl_4$ schwach rot, Perchlorsäure und zehnprozentige Schwefelsäure geben keine Färbungen.

0·1776 *g* Substanz lieferten 0·0962 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{25}O_3(OCH_3)$
OCH_3	7·15	7·05

1-*p*-Amidoazobenzolbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



3 *g* des Chlorkondensationsproduktes wurden in absolutem Benzol gelöst und mit der doppelt molekularen Menge des

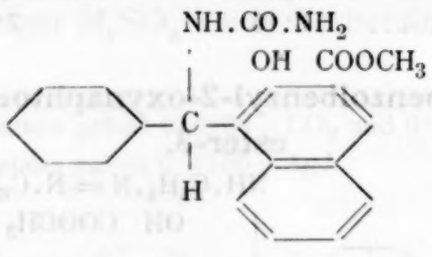
p-Amidoazobenzols versetzt. Die Lösung färbte sich sofort rotbraun, während sich das Chlorhydrat des Amidoazobenzols ausschied. Nach einstündigem Kochen wurde das erkaltete Reaktionsgemisch von unlöslichem Chlorhydrat abgesaugt und eingeengt, worauf nach kurzer Zeit die Krystallisation des entstandenen Produktes erfolgte. Die also erhaltene Substanz wurde durch Auskochen mit Alkohol, in dem sie sehr schwer löslich ist, von überschüssigem Amidoazobenzol befreit und hierauf dreimal aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert; sie bildet dann feine orangegelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 221°. Sie ist, außer in den genannten Lösungsmitteln, nur in Aceton leicht und in Benzol löslich; die übrigen Lösungsmittel lösen sie schwer. Ausbeute 2·5 *g*. Mit Eisenchlorid tritt in alkoholischer Lösung keine Farbenreaktion auf. Schwefelsäure (konz.) färbt sie blutrot, zehnprozentige H_2SO_4 rot, ebenso Perchlorsäure und Stannichlorid.

I. 0·2164 *g* Substanz gaben 16·8 *cm*³ Stickstoff bei 23° und 751 *mm*.
II. 0·1900 *g* Substanz gaben 0·0914 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{30}H_{22}O_2N_3(OCH_3)_3$
	I	II	
N	8·83	—	8·63
OCH_3	—	6·35	6·36

1-Carbamidobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



5 *g* des chlorhaltigen Kondensationsproduktes wurden in absolutem Aceton gelöst, mit der doppeltmolekularen Menge Harnstoff versetzt und 5 bis 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Anhaltendes Kochen ist hier notwendig, weil der Harnstoff in Aceton sehr wenig löslich ist und infolgedessen

auf das Kondensationsprodukt nur sehr langsam einwirken kann. Die aus dem eingeengten Reaktionsgemisch auskrystallisierte Substanz wurde zur Trennung von überschüssigem Harnstoff und dessen Chlorhydrat mit heißem Wasser behandelt. Sie löst sich in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel. Aus Aceton, in dem sie ebenfalls sehr schwer löslich ist, krystallisiert sie in kleinen nadelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 194 bis 195°. Sie ist sehr schwach gelb gefärbt. Die Eisenchloridreaktion ist grün und erfolgt augenblicklich. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Substanz rotviolett, $HClO_4$ sowohl wie $SnCl_4$ rot und zehnprozentige H_2SO_4 erzeugt keine Färbung.

Die Analyse zeigt, daß sich an der Reaktion nur eine Aminogruppe des Harnstoffs beteiligt.

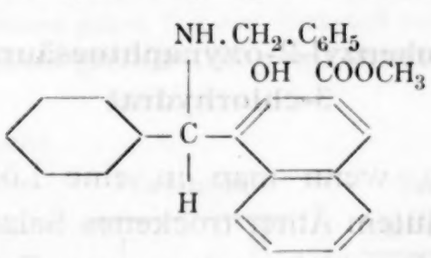
I. 0·1804 *g* Substanz gaben 0·4524 *g* CO_2 und 0·0892 *g* Wasser.
II. 0·1680 *g* Substanz gaben 12·0 *cm*³ Stickstoff von 24° bei 753 *mm*.
III. 0·1658 *g* Substanz gaben 11·8 *cm*³ Stickstoff von 22° bei 746 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4N_2$
	I	II	III	
C	68·39	—	—	68·54
H	5·53	—	—	5·18
N	—	8·13	8·09	8·00

Die Versuche, diese Substanz durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Kalilauge zu dem entsprechenden Amid zu zersetzen, blieben ohne Erfolg. Diese Reagenzien führen die Spaltung des Moleküls des Kondensationsproduktes in seine Bestandteile herbei.

1-Benzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Das Benzylamin setzt sich mit dem Chlorkondensationsprodukt schon in der Kälte unter Ausscheidung des Chlor-

hydrates und gleichzeitiger starker Rotfärbung der Lösung um. Es ist jedoch empfehlenswert, das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion einige Zeit am Wasserbade zu erwärmen, wobei die Rotfärbung verschwindet und die Lösung eine gelbe Farbe wieder annimmt. Erst nach dem starken Einengen der vom Benzylaminchlorhydrat abfiltrierten Lösung scheiden sich gelbe Krystalle aus. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in länglichen rechteckigen Platten vom Schmelzpunkt 105 bis 106°. Die Substanz ist in Methylalkohol sehr schwer löslich, in anderen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. Mit Eisenchlorid gibt sie eine tintenschwarze Färbung mit Stich ins Violett, mit konzentrierter Schwefelsäure schwach rötliche Färbung, die erst beim Erhitzen rot wird; die übrigen Reagenzien üben keine Wirkung aus. Bei der Methoxylbestimmung gibt die Substanz zu niedrige Methoxylwerte; führt man aber die Bestimmung mit Phenolzusatz aus, nach dem von F. Weishut[1] im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Verfahren, das in den Fällen, wo die gewöhnliche Methode versagt, sich bewährt hat, so erhält man auch hier die richtigen Werte.

I. 0·2158 *g* Substanz gaben 7·3 *cm*³ Stickstoff bei 23° und 752 *mm*.
II. 0·1884 *g* Substanz gaben 0·0542 *g* AgJ.
III. 0·2022 *g* Substanz gaben 0·1272 *g* AgJ (Phenolzusatz).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{25}H_{20}O_2N(OCH_3)$
	I	II	III	
N	3·86	—	—	3·53
OCH_3	—	3·80	8·31	7·81

1-Benzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-chlorhydrat

wird erhalten, wenn man in eine Lösung des obigen Produktes in absolutem Äther trockenes Salzsäuregas einleitet. Schon nach dem Durchleiten der ersten Gasblasen trübt sich

[1] Monatshefte für Chemie, *33*, 822 (1912).

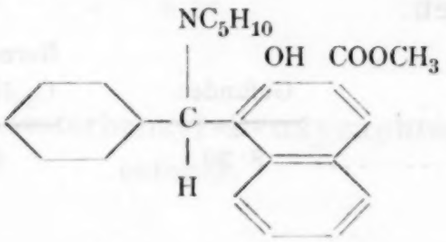
die Lösung durch Abscheidung des weißen Salzes, welches nach etwa 2 Minuten quantitativ zu Boden fällt. Das Salz ist pulverig und erscheint unter dem Mikroskop als strahlig krystallinische Knollen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 172°.

0·2062 *g* Substanz gaben 0·0688 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{24}O_3NCl$
Cl	8·25	8·18

1-Piperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Diese Substanz wird ebenso leicht wie obige und auf analoge Weise erhalten. Nach mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol zeigt sie einen konstanten Schmelzpunkt von 145 bis 146°. Sie besitzt eine grünlichgelbe Farbe und ihre Lösungen fluoreszieren grün. Mit Eisenchlorid tritt allmählich eine dunkelviolette Färbung ein. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sie in der Kälte nicht, die beim Erhitzen auftretende Rotfärbung verblaßt wieder. Perchlorsäure und Stannichlorid liefern keine Farbenänderung. Ohne Phenolzusatz liefert auch diese Substanz zu niedrige Methoxylwerte.

I. 0·2134 *g* Substanz gaben 7·4 cm^3 Stickstoff bei 22° und 746 *mm*.
II. 0·2059 *g* Substanz gaben 0·1300 *g* AgJ (Phenolzusatz).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2N(OCH_3)_3$
	I	II	
N	3·94	—	3·74
OCH_3	—	8·34	8·27

1-Piperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-chlorhydrat.

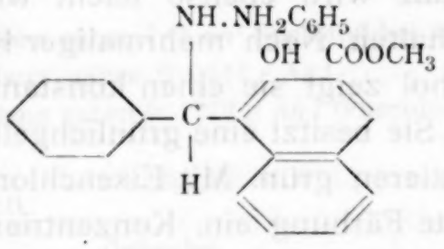
Dieses Salz entsteht durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in eine Lösung des Piperidinoproduktes in absolutem Chloroform. Es scheidet sich beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels nicht leicht aus, hingegen wird es auf Zusatz von Benzol unter Umrühren ausgefällt. Es ist farblos, unter dem Mikroskop erscheint es als undeutliche Krystalle oder strahlige Knollen. Bei 174 bis 175° schmilzt es unter Zersetzung. An der Luft ist das Salz ziemlich unbeständig.

0·2092 *g* Substanz gaben 0·0710 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{26}O_3NCl$
Cl.....	8·39	8·61

1-Phenylhydrazinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Reaktion mit Phenylhydrazin erfolgt ebenso glatt und rasch wie bei den obigen Aminen. Zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins wurde die vom Chlorhydrat abfiltrierte Lösung längere Zeit mit wenig 20prozentiger Essigsäure, der einige Tropfen Natriumacetat zugesetzt waren, geschüttelt, vom Unlöslichen abfiltriert, getrocknet und eingeengt. Es krystallisierte eine zitronengelbe Substanz aus, die in Benzol, Aceton und Chloroform gut, in Alkohol und Äther schwer löslich ist. Aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol krystallisiert sie in harten, rosettenförmig zusammengewachsenen Spießen, welche bei 188° schmelzen. Mit Eisenchlorid gibt die Substanz allmählich auftretende und intensiver werdende

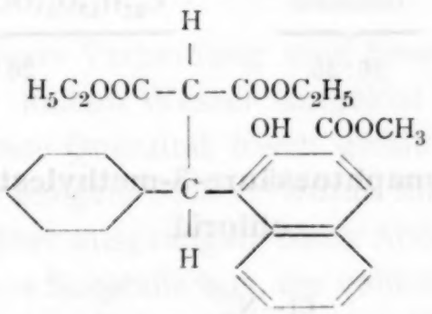
grüne Färbung; konzentrierte Schwefelsäure färbt sie gelbbraun; zehnprozentige grün, Perchlorsäure smaragdgrün, Stannichlorid bleibt ohne Wirkung.

I. 0·1618 *g* Substanz gaben 0·4448 *g* CO_2 und 0·0782 *g* Wasser.
II. 0·1548 *g* Substanz gaben 10·0 cm^3 Stickstoff bei 19° und 753 *mm*.
III. 0·2148 *g* Substanz gaben 0·1302 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{24}H_{19}O_2N_2(OCH_3)$
	I	II	III	
C	74·98	—	—	75·34
H	5·41	—	—	5·57
N	—	7·48	—	7·04
OCH_3	—	—	8·04	7·79

1-Malonsäurediäthylesterbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Diese Substanz wurde durch Einwirkung der Mononatriumverbindung des Malonsäurediäthylesters auf das Chlorkondensationsprodukt erhalten. Man kann die benzolische Lösung des Ausgangsproduktes zu der frisch gefällten Natriumverbindung, welche in Alkohol suspendiert ist, direkt zerfließen lassen. Die Lösung nimmt sofort eine rote Farbe an und trübt sich infolge der Ausscheidung von Kochsalz. Man läßt das Gefäß mit der Reaktionsmasse einige Zeit verkorkt stehen und erwärmt hierauf am Wasserbad eine Viertelstunde lang gelinde; unter diesen Umständen ist die Einwirkung des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols nicht konstatierbar. Nach dem Erkalten schüttelt man einigemale mit Wasser, wodurch die überschüssige Natriumverbindung zersetzt, Kochsalz und

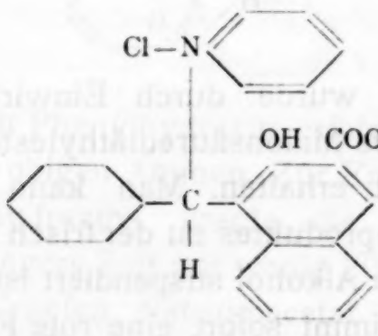
größtenteils auch Alkohol entfernt werden. Die abgehobene benzolische Lösung wird nach vorhergehendem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat stark eingeengt. Die Substanz krystallisiert äußerst schwer und langsam aus. Nach Einengung der Mutterlauge scheidet sie sich aus dieser zuerst ölig aus, wird aber krystallinisch, sobald man die Lösung mit einem Kryställchen der ersten Fraktion impft. Aus Ligroin krystallisiert die Verbindung in langen, gelben, zu Drusen vereinigten Prismen, deren Schmelzpunkt 130 bis 131° ist. Die grüne Eisenchloridreaktion tritt zunächst nicht auf, bald aber zeigt sich eine immer intensiver werdende Grünfärbung. Mit konzentrierter Schwefelsäure, Perchlorsäure, Stannichlorid keine Farbenänderung.

0·1896 *g* Substanz gaben 0·2906 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{13}O_4(OCH_3)(OC_2H_5)_2$
$OCH_3+OC_2H_5$.	26·35	26·89

1-Benzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterpyridiniumchlorid.



Wenn man das Kondensationsprodukt direkt in Pyridin löst und sodann einige Zeit kocht, so spaltet sich dasselbe in seine Bestandteile, was sich an dem auftretenden Benzaldehydgeruch verrät, auch kann Oxynaphtoesäure wiedergewonnen werden. Hingegen fällt Pyridin aus benzolischer Lösung bei dem ersten Zusatz sofort eine gelbe Substanz aus, welche auch beim nachherigen Kochen fast ungelöst bleibt. Sie ist amorph

und zersetzt sich bei 162 bis 163°. Sie löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht zu einer hellgelben Flüssigkeit auf. Beim Erhitzen dieser Lösung wird die Farbe intensiver, es tritt eine Trübung durch Ausscheidung einer gelben Verbindung ein und gleichzeitig macht sich Pyridingeruch bemerkbar. Mit Eisenchlorid tritt eine grüne Färbung auf, die bald dunkler wird, mit konzentrierter Schwefelsäure nur schwach rote, die übrigen Agenzien wirken nicht.

I. 0·2046 *g* Substanz lieferten 6·8 *cm*³ Stickstoff bei 18° und 736 *mm*.
II. 0·1972 *g* Substanz lieferten 0·1118 *g* AgJ.
III. 0·1932 *g* Substanz lieferten 0·0704 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{23}H_{17}O_2NCl(OCH_3)$
	I	II	III	
N	3·77	—	—	3·45
OCH_3	—	7·49	—	7·65
Cl	—	—	9·01	8·74

Um aus dieser Verbindung eine Base zu erhalten, wurde die Substanz in kaltem Wasser aufgelöst und in die Lösung eine entsprechende Quantität frisch gefällten Silberoxyds eingetragen. Nach einigem Stehen wurde filtriert und das Filtrat mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach Abdunstung des Äthers krystallisierte eine Substanz aus, die vollkommen halogen- und stickstofffrei war und sich mit dem von Friedl dargestellten 1-Hydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 als identisch erwies: ihr Schmelzpunkt 174 bis 175°, Mischschmelzpunkt mit der Hydroxyverbindung 174 bis 175°. Mit Wasser allein kann dieselbe Verbindung auch erhalten werden, doch erfolgt hier die Spaltung des Pyridiniumsalzes nicht so rasch, wie bei Anwendung von Silberoxyd. Die anfangs klare, wässerige Lösung des Salzes trübt sich bald und zum Schluß fällt die unlösliche Hydroxyverbindung zu Boden. Dieser Vorgang ist denjenigen analog, welche die früher erwähnten Di- und Triphenylmethylpyridinium-bromid, beziehungsweise chlorid[1] aufweisen. Diese Verbindungen zerfallen nämlich

[1] L. c.

unter der Einwirkung von Wasser in entsprechende Carbinole, Pyridin und Halogenwasserstoff.

Versetzt man die wässerige Lösung des Pyridiniumsalzes mit Kalilauge, so tritt Pyridingeruch und starke Trübung durch eine gelbe Suspension in der Lösung auf. Auf Zusatz einer Säure wird daraus ein rotgelber Körper gefällt. Zieht man die alkalische Lösung mit Äther aus, so geht die durch Kali gefällte Substanz nach andauerndem Schütteln in die ätherische Schicht über, wobei dieselbe eine rotgelbe Farbe annimmt. Dieser Übergang in ätherische Lösung aus dem wässerigen erfolgt hingegen momentan, sobald man eine genügende Menge Säure zusetzt; die wässerige Schicht wird farblos, die rotgelbe ätherische wird gelb. Dieselbe Farbenänderung wird beobachtet, wenn man die ätherische Schicht von der alkalischen Flüssigkeit abhebt und mit Säure versetzt. Diese Erscheinung läßt schließen, daß hier zwei verschiedene Verbindungen entstehen, je nachdem man in alkalischer oder in mit Säure neutralisierter Lösung arbeitet. Die dahin gerichteten Versuche zeigten aber, daß in beiden Fällen die Reaktionen gleiche Substanzen liefern. Es entstehen nämlich die Hydroxyverbindung und daneben in kleiner Menge ein anderer Körper, welcher, wie die Analysen und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, sich als das oben beschriebene α, β-Diphenyl-α, β-di-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-äthan erwies.

Dieser Körper ist hellgelb gefärbt, aus Benzol umkrystallisiert zeigt er den konstanten Schmelzpunkt 227°. Mischschmelzpunkt 227 bis 228° der beiden Substanzen weist auch auf ihre Identität hin, welche außerdem durch das gleiche Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, Eisenchlorid usw. unterstützt wird.

I. 0·1930 *g* Substanz gaben 0·5534 *g* CO_2 und 0·0916 *g* H_2O.
II. 0·1982 *g* Substanz gaben 0·5674 *g* CO_2 und 0·0928 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{38}H_{30}O_6$
	I	II	
C	78·20	78·06	78·32
H	5·31	5·24	5·19

12·2892 *g* Benzol zeigten Siedepunktserhöhung:

I. 0·055° durch 0·1552 *g* Substanz.
II. 0·090° durch 0·2656 *g* Substanz.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Molekulargewicht...	597·0	624·4	582·2

1-Benzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterchinoliniumchlorid.

Diese Verbindung dürfte entstehen nach dem Zufügen des Chinolins zu der benzolischen Lösung des Kondensationsproduktes und darauffolgendem einstündigen Kochen. Sie konnte jedoch nicht durch Analyse identifiziert werden, weil sie eine klebrige Masse darstellt, deren Reinigung mir nicht gelang. Die Substanz ist schwach gelb gefärbt, chlor- und stickstoffhaltig, löst sich leicht in kaltem Wasser. Aus dieser Lösung kann man auf Zusatz von frisch gefälltem Silberoxyd das Hydroxyderivat des Kondensationsproduktes vom Schmelzpunkt 174 bis 175° erhalten. Es vollzieht sich also die Spaltung in analoger Weise wie bei dem Pyridiniumsalz. Auch die Einwirkung von Kalilauge zeigt dieselben Begleiterscheinungen und führt zu denselben Substanzen wie bei Pyridiniumsalz. Die Farbenreaktionen des Salzes sind den des obigen gleich.

Die Versuche, durch die doppelte Umsetzung mit Kaliumjodid und Mercuricyanid Jod, beziehungsweise die Cyangruppe an Stelle des Chlors in das Molekül des Kondensationsproduktes einzuführen, waren ohne Erfolg. Ferner gelang es nicht, die Reaktionsprodukte mit Resorcin, Phthalimidkalium, Menthol zu erhalten, da sie sich nicht rein isolieren ließen. Es wurde auch versucht, ein Molekül Benzaldehyd mit zwei Estermolekülen zu kondensieren. Dieses Produkt, welches dem von M. Rebek[1] aus Toluylaldehyd und Oxynaphthoesäure dargestellten ganz analog wäre, wurde trotz mannigfach modifizierter Versuche nicht erhalten. Einerlei, ob man äquimolekulare Mengen oder 1 Mol Aldehyd auf 2 Mole Ester in absolutem Äther auflöst und

[1] Siehe dessen Abhandlung in diesem Hefte.

Salzsäuregas einleitet, nach 21-tägigem Stehen des Reaktionsgemisches im gut verschlossenen Gefäß entsteht stets das gewöhnliche Kondensationsprodukt. Im ersten Falle ist die Ausbeute daran fast quantitativ. Die ätherische Lösung wurde durch das Salzsäuregas während des Einleitens desselben nur wenig dunkler gefärbt. Erst nach etwa einwöchentlichem Stehen wurde sie allmählich dunkel, schließlich fast schwarz und schied langsam die Krystalle des Kondensationsproduktes aus. Diese Trägheit der Reaktion veranlaßte vielleicht Friedl zu der Meinung, daß die Kondensation nur in Benzaldehydlösung erfolge.[1] Es ist noch hinzuzufügen, daß das Chlorkondensationsprodukt durch Stannichlorid rotviolett und durch Perchlorsäure rot gefärbt wird; setzt man zu seiner benzolischen Lösung etwas festes Ag_2SO_4, so tritt Rotfärbung auf.

Es sei noch bemerkt, daß der Austausch des Halogens im Kondensationsprodukt gegen Hydroxyl viel rascher und mit viel besserer Ausbeute vor sich geht, wenn man trockenes Aceton als Lösungsmittel verwendet, wohl nur, weil dann in homogenem System gearbeitet wird. Man löst das Chlorprodukt heiß in Aceton auf und versetzt diese Lösung mit einem Überschuß der äquimolekularen Menge Wassers. Nach einigem Kochen kann man die Substanz entweder durch Einengen der Lösung und nachherige Krystallisation oder durch Fällen mit Wasser gewinnen. Ausbeute über 95% der Theorie.

Leitet man in eine benzolische Lösung dieser Substanz trockenes Salzsäuregas ein, so wandelt sie sich fast quantitativ in das chlorhaltige Kondensationsprodukt um.

Versuche, die Hydroxylverbindung mit HCl oder KOH zu verseifen, blieben ohne Erfolg: Es tritt die Spaltung des Produktes in Aldehyd und Oxynaphtoesäure ein. Sie läßt sich auch nicht zu einem Keton oxydieren. Oxydiert man mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2, so geht der Oxydationsprozeß bis zur Zersetzung der Substanz vor sich.

[1] L. c., p. 920.

Über die Kondensation von *p*-Toluylaldehyd mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester

von

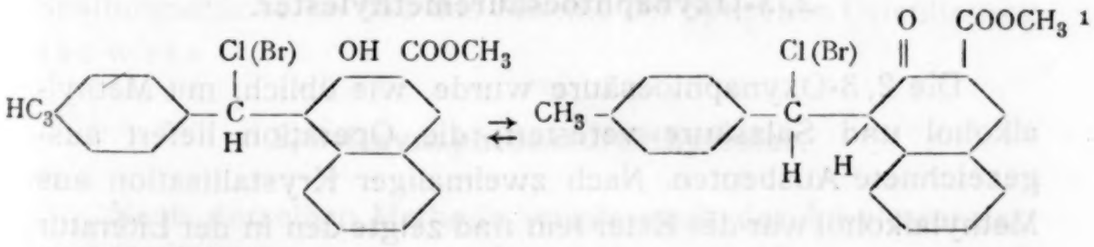
Marius Rebek.

Aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1913.)

Die Kondensation von Benzaldehyd mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester durch Halogenwasserstoff (F. Friedl, Monatshefte für Chemie, 1910) führte zu einer Verbindung, die durch ein äußerst reaktionsfähiges Halogenatom ausgezeichnet war. Es bot ein Interesse, den Reaktionsverlauf zwischen dem erwähnten Ester und dem Benzaldehyd verwandten Aldehyden zu studieren und zu ermitteln, ob sich auch bei diesen jene Erscheinung im gleichen Maße bestätigt fände. So wurde mir von Prof. Dr. Guido Goldschmiedt die Aufgabe übertragen, Kondensationen mit *p*-Toluylaldehyd vorzunehmen. Es hatte keine Schwierigkeit, von diesem Aldehyd und dem 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester aus zu der analogen Verbindung zu gelangen. Chlor-, respektive Bromwasserstoff ließen die beiden Komponenten unter Bildung des Produktes



zusammentreten.

[1] Die Kondensationsprodukte, wie auch die Derivate, mit Ausnahme des Acetoxyproduktes, reagieren tautomer; beide Formen sind, wie die gelbe Farbe und die Eisenchloridreaktion beweisen, zugleich vorhanden.

Die Chlorverbindung zeigte gegenüber der aus Benzaldehyd erhaltenen eine nur wenig größere Labilität des Halogens, die jedoch von der Bromverbindung bedeutend übertroffen wird. Im übrigen lagen die Verhältnisse durchaus ähnlich; auch hier gelang es, das Halogen gegen Hydroxyl-, Alkohol- und Phenolreste, wie auch gegen Amine, Imide zu ersetzen. Zu bemerken wäre, daß die letzteren fast momentan und quantitativ in Reaktion treten, während bei den Alkoholen und Phenolen die Einwirkungszeit viel länger bemessen werden muß. Der Grund hierfür liegt wohl in dem Umstande, daß sich im ersteren Falle das Halogenwasserstoffsalz des Amins aus der Lösung ausscheidet und den Reaktionsverlauf in keiner Weise mehr beeinflussen kann. Die Einwirkung der Alkohole und Phenole läßt hingegen freie Halogenwasserstoffsäure entstehen, die, da sie in Lösung verbleibt und nur langsam während des Kochens durch den Kühler entweichen kann, das Gleichgewicht im ungünstigen Sinne beeinflußt. Eine Ausnahme bildet das Wasser, das sich in Acetonlösung schon in der Kälte mit dem Halogen des Kondensationsproduktes zum entsprechenden Carbinol umsetzt. Von den Alkoholen erwies sich als der aktivste der Methylalkohol.

Erwähnenswert ist noch der Umstand, daß bei Ausführung der Methoxylbestimmungen in den Muttersubstanzen, wie auch in den Derivaten Zusatz von Phenol (F. Weishut, Monatshefte für Chemie, 1912, *33*) notwendig war, damit die Abspaltung von Jodmethyl quantitativ erfolgen konnte.

2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester.

Die 2, 3-Oxynaphtoesäure wurde, wie üblich, mit Methylalkohol und Salzsäure verestert; die Operation liefert ausgezeichnete Ausbeuten. Nach zweimaliger Krystallisation aus Methylalkohol war der Ester rein und zeigte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 72°.

Eine Methoxylbestimmung ergab:

0·2528 *g* Ester gaben 0·2925 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_7O_2(OCH_3)$
OCH_3.....	15·28	15·35

Es gelang, aus den Mutterlaugen durch langsame Krystallisation schöne Krystalle zu erhalten.

Die krystallographische Untersuchung hatte Herr Hofrat Prof. v. Lang zu übernehmen die Freundlichkeit, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei.

»Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 1 \cdot 09137 : 0 \cdot 8616.$$

Formen: 100, 111.

	Ber.	Beob.
100.111 =	57° 56′	×57° 48′
111.$\bar{1}$11	64 8	64 8
111.1$\bar{1}$1	71 10	×71 10
111.11$\bar{1}$	76 4	76 20

Die Krystalle, rotbraun gefärbt, kommen in Oktaedern vor, die bedeutende Größe erreichen können. Die Fläche 100 tritt nur spurenweise auf, dagegen ist sie eine ausgezeichnete Spaltungsfläche und ist senkrecht zur ersten Mittellinie. Die Achsenpunkte liegen am Rande des Gesichtsfeldes, der optische Charakter ist negativ und die Doppelbrechung sehr stark. Die Ebene der optischen Achsen halbiert den stumpfen Winkel der Spaltungsstücke, so daß das Schema der optischen Orientierung a b c wird.«

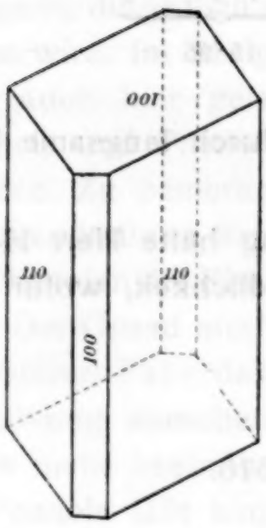
2, 3-Oxynaphtoesäureäthylester.

Nach derselben Methode wurde auch der Äthylester dargestellt. Er schmolz konstant bei 80 bis 81° (Rosenberg 85°, Berl. Ber., *25*, 3635) und konnte ebenfalls in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden, deren Untersuchung gleichfalls von Herrn Hofrat v. Lang durchgeführt worden ist.

»Krystallsystem: monoklinisch.

$$a : b = 1 \cdot 3074 : 1,$$
$$ac = 113° 36'.$$

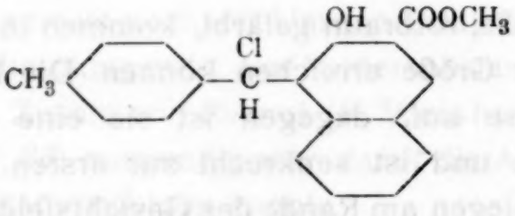
Formen: 100, 001, 110, 210.



	Ber.	Beob.
100.110 =	50° 9′	×50° 9′
110.$\bar{1}$10	79 42	79 45
100.210	30 55	30 25
210.2$\bar{1}$0	61 50	—
210.110	19 14	19 50
100.001	66 27	66 28
110.001	75 10	×75 10
210.001	69 49	—

Wegen Mangel genügender Formen konnten die Elemente nicht vollständig bestimmt werden. Die Form 210 kommt nur in einzelnen Flächen sehr untergeordnet vor.«

1-Chlor-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Dieser Körper wurde durch Kondensation von *p*-Toluylaldehyd und 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester mit Chlorwasserstoffgas gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde der Ester in der zirka dreifachen molaren Menge Aldehyds unter schwachem Erwärmen gelöst und in die durch eine Kältemischung gut gekühlte Lösung unter Feuchtigkeitsabschluß trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach etwa $1^1/_4$stündigem Einleiten war die Flüssigkeit tiefbraun gefärbt; die Wägung des Reaktionsgefäßes ergab eine Gewichtszunahme, die der dreifachen molaren Menge Salzsäure entsprechen würde. Darauf wurde das Einleiten unterbrochen und das Gefäß gut

verschlossen im Eisschranke deponiert. Nach 48stündigem Stehen war der größte Teil auskrystallisiert. Es empfiehlt sich jedoch, noch längere Zeit stehen zu lassen, da erfahrungsgemäß dadurch die Ausbeuten noch besser werden.

Der Körper wurde durch Krystallisation aus trockenem Benzol oder noch besser aus trockenem Ligroin gereinigt, bis Konstanz des Schmelzpunktes eintrat: 143 bis 145°. Er bildet mikroskopische, langgestreckte, flache Tafeln von hellgelber Farbe.

I. 0·1619 *g* Substanz gaben 0·4166 *g* CO_2 und 0·0781 *g* H_2O.

II. 0·1603 *g* Substanz gaben 0·4130 *g* CO_2 und 0·0782 *g* H_2O.

III. 0·2523 *g* Substanz gaben 0·1039 *g* AgCl.

IV. 0·1718 *g* Substanz gaben 0·1263 *g* AgJ.

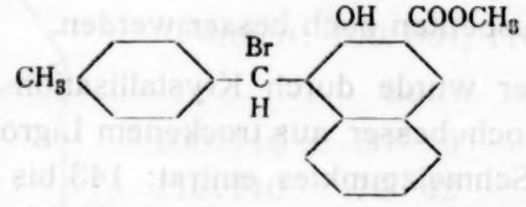
In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{14}O_2Cl(OCH_3)$
	I	II	III	IV	
C	70·18	70·27	—	—	70·47
H	5·39	5·45	—	—	5·03
Cl	—	—	10·18	—	10·41
OCH_3	—	—	—	9·47	9·11

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt unter Lösung intensive Blauviolettfärbung (in der Durchsicht rotviolett) auf, die beim Verdünnen verschwindet, wobei sich ein weißlicher Niederschlag abscheidet. Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure zur Lösung in Schwefelsäure färbt diese prachtvoll smaragdgrün. Schwefelsäurehältiger Eisessig (10% H_2SO_4 konzentriert) färbt in der Kälte nicht, in der Wärme rot-gelb fluoreszierend; die Färbung geht beim Erkalten zurück und erscheint beim Erwärmen wieder. Perchlorsäure bewirkt Violettfärbung, Zinntetrachlorid schwache Blaufärbung; Eisenchlorid endlich läßt einen grünen Ton entstehen.

1-Brom-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.

Ganz analog erfolgte die Darstellung der Verbindung



Als Kondensationsmittel diente hier Bromwasserstoff. Hierbei machte sich seine größere kondensierende Wirkung gegenüber dem Chlorwasserstoff bemerkbar: der Inhalt des Gefäßes erstarrte schon nach zirka halbstündigem Einleiten zu einer festen Krystallmasse. Die Ausbeuten waren sehr gute. Nach Umkrystallisieren aus trockenem Benzol konnte das Produkt rein erhalten werden; es besteht aus glitzernden, flachen, langgestreckten, gelblichen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 157 bis 159°. Es ist in Benzol, Aceton und Alkohol gut, weniger in Äther und heißem Ligroin, in Petroläther und in Wasser fast gar nicht löslich.

I. 0·1480 *g* Substanz gaben 0·3400 *g* CO_2 und 0·0613 *g* H_2O.
II. 0·2331 *g* Substanz gaben 0·1136 *g* AgBr.
III. 0·1943 *g* Substanz gaben 0·1204 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{14}O_2Br(OCH_3)$
	I	II	III	
C	62·65	—	—	62·32
H	4·63	—	—	4·45
Br	—	20·74	—	20·76
OCH_3	—	—	8·18	8·05

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure dieselben Reaktionen wie beim Chlorkondensationsprodukte.

Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Kälte gar nicht, in der Wärme rosarot; nach dem Erkalten tritt Gelbfärbung auf, beim neuerlichen Erhitzen gelb-rote Fluoreszenz. Perchlorsäure färbt violett, Zinntetrachlorid schwach blauviolett, die Eisenchloridreaktion ist grün (schwächer als beim Chlorprodukt).

Da bei den eben beschriebenen Kondensationen große Mengen des teueren Toluylaldehyds lediglich zu Lösungszwecken verwendet werden, ließ ich es an Versuchen nicht fehlen, den Aldehyd besser auszubeuten. Esteraufschlämmungen in Toluylaldehyd ergaben nicht wesentlich günstigere Resultate; dabei wurden 40 *g* Ester in zirka der doppelten molaren Menge Aldehyds suspendiert und mit Salzsäuregas behandelt. Die Ausbeute an Chlorprodukt stellte sich hierbei auf zirka 75% der Theorie. Dagegen erfolgte die Kondensation von molaren Mengen Aldehyd und Ester in trockener ätherischer Lösung mit Bromwasserstoff sehr glatt und mit fast quantitativen Ausbeuten. Das Produkt fiel schon nach kurzer Zeit in guter Form aus. Auch die Kondensation in Ligroin ergab gute Resultate.

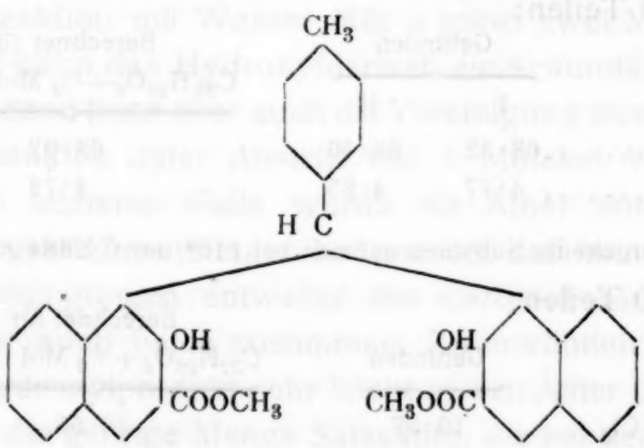
Versuche, auf dieselbe Art zum Chlorprodukt zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Die Lösung färbte sich zwar braun, doch erfolgte geraume Zeit hindurch keine Krystallisation. Nach mehrtägigem Stehen fiel endlich eine krystallisierte Substanz aus, die sich als chlorfrei erwies und sehr hoch schmolz: 210°. Sie wurde einmal aus Chloroform und Alkohol, hierauf aus Benzol umkrystallisiert und zur Orientierung sofort eine Methoxylbestimmung ausgeführt:

0·1617 *g* Substanz gaben 0·1472 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{31}H_{23}O_5(CH_3)$
OCH_3	12·13	12·25

Dieser Wert stimmt gut auf einen Körper, der die Vereinigung zweier Estermoleküle mit einem Xylylenrest darstellt:



Es wäre also ein 1-*p*-Xylyliden-bis-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 oder Bis-2-Oxy-3-Carbomethoxynaphthyl-*p*-Tolylmethan.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß er seine Entstehung einer sekundären Reaktion verdankt. Wenn man nämlich annimmt, daß sich primär Chlorkondensationsprodukt bildet und dieses in der Folge mit der sauren Methylengruppe des unkondensierten Esters reagiert, wobei Chlorwasserstoff austritt, so erscheint das Vorhandensein dieses Produktes in der Kondensationsmasse leicht erklärlich. Hierzu kommt, daß das Chlorprodukt in Äther ziemlich löslich ist, während obige Verbindung fast gar nicht davon aufgenommen wird.

Der Xylylidenbisoxynaphtoesäuremethylester wurde wiederholt aus Chloroform und Alkohol umkrystallisiert, wobei er in schönen Prismen, die Krystallchloroform enthielten, ausfiel. Dieses konnte durch die Carbylaminreaktion nachgewiesen werden. Der Schmelzpunkt, der sehr von der Art des Erhitzens abhängig ist, wurde zu 218 bis 222° (unter Dunkelfärbung) bestimmt. Am besten überzeugt man sich von der Reinheit durch vergleichende gleichzeitige Beobachtung der Schmelzpunkte zweier aufeinanderfolgenden Fraktionen.

Der Körper ging in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol leicht, in Alkohol, Äther und Petroläther schwer in Lösung. Das Krystallchloroform wurde quantitativ ermittelt; es ergaben sich 10·57% Chloroform, entsprechend $^1/_2$ Mol, auf 1 Mol Substanz.

I. 0·1664 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·4168 *g* CO_2 und 0·0710 *g* H_2O.
II. 0·1599 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·4014 *g* CO_2 und 0·0694 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{32}H_{26}O_6 + {}^1/_2$ Mol $CHCl_3$
	I	II	
C	68·32	68·46	68·92
H	4·77	4·85	4·72

2·3746 *g* lufttrockener Substanz nahmen bei 110° um 0·2684 *g* ab.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{26}O_6 + {}^1/_2$ Mol $CHCl_3$
$CHCl_3$	10·57	10·55

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte folgende Ergebnisse:

I. 0·1641 *g* Substanz gaben 0·4532 *g* CO_2 und 0·0782 *g* H_2O.
II. 0·1761 *g* Substanz gaben 0·4893 *g* CO_2 und 0·0852 *g* H_2O.
III. 0·2333 *g* Substanz gaben 0·2089 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{31}H_{23}O_5(OCH_3)$
	I	II	III	
C	75·32	75·78	—	75·86
H	5·33	5·41	—	5·17
OCH_3	—	—	11·83	12·25

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure blauviolette, durch einen Tropfen konzentrierter Salpetersäure ins Rot umschlagende Färbung, die nach einiger Zeit in Braun übergeht. Eisessig-Schwefelsäure erzeugt in der Kälte keine Färbung, in der Wärme einen orangeroten, beim Erkalten gelb werdenden und durch neuerliches Erhitzen wieder orange erscheinenden Ton. Perchlorsäure färbt in der Kälte nicht, sondern erst beim Erwärmen violett, Zinntetrachlorid erst nach einiger Zeit schwach bläulich. Die Eisenchloridreaktion tritt mit Alkohol nicht ein, wohl infolge der sehr geringen Löslichkeit der Substanz in dieser Flüssigkeit; doch wurde sie nach einigen Sekunden erhalten, wenn dem Alkohol Aceton zugegeben wurde.

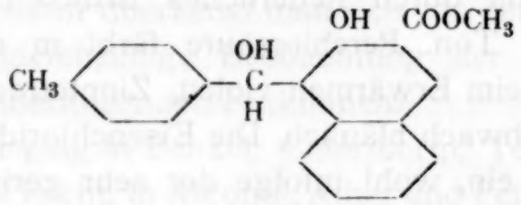
Einwirkung von Wasser auf die Halogenprodukte.

Die Reaktion mit Wasser läßt a priori zwei Möglichkeiten zu: einmal kann das Hydroxylderivat, ein sekundäres Carbinol, entstehen, dann kann aber auch die Vereinigung zweier Molekeln dieses Produktes unter Austritt von 1 Molekel Wasser stattfinden; im letzteren Falle würde ein Äther entstehen. Das Studium dieser Umsetzungen hat gezeigt, daß man je nach den Versuchsbedingungen entweder das Carbinol oder den Äther erhält, oder auch beide zusammen. Zu erwähnen wäre ferner, daß das Hydroxylprodukt sehr leicht in den Äther übergeht und daß schon die geringe Menge Salzsäure, die bei der Umsetzung

entsteht, zu genügen scheint, um dasselbe teilweise in den Äther zu verwandeln. Stundenlanges Kochen von Chlorkondensationsprodukt mit mäßig konzentrierter Salzsäure lieferte lediglich den Äther. Bei der Reinigung des Carbinols müssen demnach bei Anwesenheit von Salzsäure auch Alkohole ausgeschlossen werden, da sich sonst leicht die betreffenden ätherartigen Körper bilden. So wurde in einer Fraktion eine beträchtliche Menge Äthoxylderivat gefunden, das sein Entstehen wohl nur dem als Lösungsmittel verwendeten Äthylalkohol verdankt.

Es wurde auch der Versuch unternommen, durch Einwirkung molarer Mengen Bromprodukt auf Hydroxylprodukt in trockenem Benzol zum Äther zu gelangen. Es zeigte sich, daß hierbei wohl Äther entsteht, die Produkte jedoch in der Hauptsache trotz fünfstündigen Kochens größtenteils unverändert bleiben.

1-Hydroxy-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Dieses Carbinol wird am einfachsten aus dem Bromprodukt und Wasser in der Kälte gewonnen. Die Reaktion verläuft fast momentan. Zu diesem Zwecke löst man dieses in alkoholfreiem Aceton auf, kühlt auf Zimmertemperatur ab, läßt darauf Wasser zufließen, bis die anfangs eintretende Braunfärbung nicht mehr erscheint. Gutes Durchschütteln befördert die Umsetzung. Hierauf wird Wasser im Überschusse zugesetzt, damit das entstandene Reaktionsprodukt möglichst bald auskrystallisiert, denn langes Stehenlassen mit der Salzsäure ist nicht günstig. Als Reinigungsmittel benützt man am besten Aceton. Doch kann, bei Abwesenheit von Salzsäure, auch Alkohol verwendet werden. Es wurde ein gelblich gefärbter Körper erhalten, der bei 155° bis 158° schmolz, in Aceton, Benzol, Chloroform leicht, in Alkohol dagegen ziemlich schwer löslich ist. Aus dem erstgenannten Lösungsmittel wird er in schönen, unter dem Mikro-

skop als rhombische Blättchen erkennbaren, glitzernden Kryställchen erhalten.

0·1599 *g* Substanz gaben 0·4366 *g* CO_2 und 0·0836 *g* H_2O.

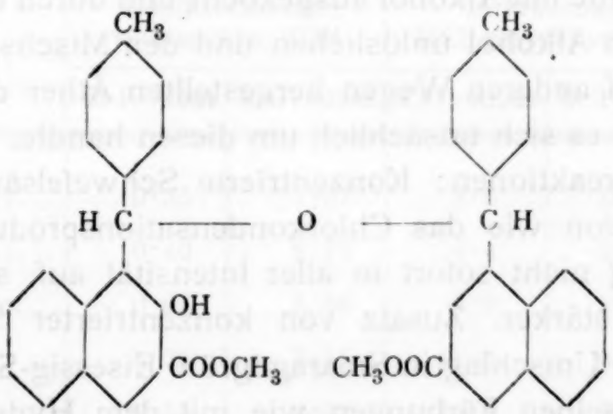
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4$
C	74·47	74·74
H	5·85	5·65

Farbenreaktionen: Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure geben dieselben Reaktionen wie das Chlorkondensationsprodukt. Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Kälte gar nicht, in der Wärme rosa; nach dem Erkalten verschwindet die Färbung, doch tritt sie bei neuerlichem Erwärmen wieder auf. Perchlorsäure gibt violette Reaktion, Zinntetrachlorid eine rotviolette. Die Eisenchloridreaktion ist grün.

Der 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 liefert beim Kochen mit Wasser (F. Friedl, Monatshefte für Chemie, 1910) das Carbinol; die analoge Tolylverbindung ergab ein Präparat, das zum überwiegenden Teile Äther enthielt. Auch Kochen der Halogenprodukte in Aceton nach Zusatz von Wasser lieferte zum großen Teile den

1-*p*-Xylyliden-2-Oxynaphtoesäure-3-Methylester-äther.



Die Darstellung dieses Produktes stellt sich am einfachsten, wenn man Halogenkondensationsprodukt mit mäßig konzentrierter Salzsäure längere Zeit (4 Stunden) kocht. Verseifung des Esters ist dabei nicht zu befürchten. Man erhält auf diese

Art eine gelbe Substanz, die unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung Blättchen erkennen läßt, die häufig abgerundete Ecken zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 216·5 bis 219°, wenn der Körper aus Benzol gereinigt wird. Mit Alkohol ausgekocht, schmilzt er noch um einige Grade höher. Die Löslichkeit ist in Äthylalkohol und Äther sehr gering, größer in Chloroform und Benzol; durch Alkohol oder Petroläther ist die Substanz aus diesen Lösungen ausfällbar.

I. 0·1723 *g* Substanz gaben 0·4846 *g* CO_2 und 0·0856 *g* H_2O.
II. 0·1809 *g* Substanz gaben 0·5106 *g* CO_2 und 0·0915 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{40}H_{34}O_7$
	I	II	
C	76·70	76·98	76·65
H	5·55	5·66	5·47

Zu erwähnen wäre noch, daß der Äther auch durch direktes Schmelzen des Hydroxylproduktes erhalten werden kann. Eine geringe Menge Carbinol wurde in einem Glührörchen geschmolzen; bei etwa 160° trat Gasentwicklung ein, die einige Zeit fortdauerte. An den kälteren Teilen des Glührörchens bildete sich ein Beschlag von Wassertröpfchen. Nachdem die Temperatur durch einige Zeit auf zirka 160 bis 200° erhalten worden war, trat Festwerden der Masse ein. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol ausgekocht und durch den Schmelzpunkt des in Alkohol unlöslichen und den Mischschmelzpunkt mit dem auf anderen Wegen hergestellten Äther der Nachweis geführt, daß es sich tatsächlich um diesen handle.

Farbenreaktionen: Konzentrierte Schwefelsäure gibt dieselbe Reaktion wie das Chlorkondensationsprodukt, nur tritt die Färbung nicht sofort in aller Intensität auf, sondern wird zusehends stärker. Zusatz von konzentrierter Salpetersäure bewirkt den Umschlag in Smaragdgrün. Eisessig-Schwefelsäure erzeugt dieselben Färbungen wie mit dem Hydroxylprodukt. Die Perchlorsäurereaktion ist violett, Zinntetrachlorid gibt rotviolette Farbe. Mit Eisenchlorid konnte zuerst keine Reaktion erhalten werden, erst nach Zusatz von etwas Aceton zum Alkohol erschien ein grünlicher Stich.

Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit des Chlor-, respektive Bromkondensationsproduktes mit Wasser.

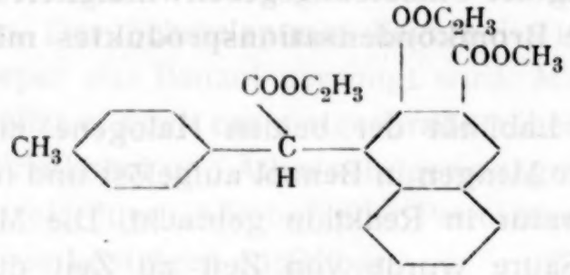
Um die Labilität der beiden Halogene zu vergleichen, wurden molare Mengen in Benzol aufgelöst und mit Wasser bei Zimmertemperatur in Reaktion gebracht. Die Menge der abgespaltenen Säure wurde von Zeit zu Zeit durch Titration ermittelt.

0·6812 *g* 1-Chlor-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 und 0·7702 *g* 1-Brom-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 lösten sich in je 250 cm^3 Benzol bei Zimmertemperatur glatt auf; die Normalität der Lösungen war $^1/_{125}$. Diesen Lösungen fügte ich je 100 cm^3 destilliertes und ausgekochtes Wasser zu und schüttelte in gut verschlossenen Flaschen auf der Maschine. In gewissen Zeitabständen pipettierte ich je 5 cm^3 von der Wasserphase heraus und ermittelte den Gehalt an Säure mittels $^1/_{100}$ norm. KOH. Als Indikator diente hierbei Phenolphtalein.

Diese Bestimmungen beanspruchen zwar keinen hohen Grad von Genauigkeit, doch geben sie immerhin ein richtiges Bild der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zeit	Kubikzentimeter verbrauchter KOH		In Prozenten HCl, respektive BrH		Temp.
	Cl-Produkt	Br-Produkt	Cl-Produkt	Br-Produkt	
15 Minuten.....	0·35	1·67	3·5	16·7	19°
30 »	0·40	2·71	4·4	26·6	19
1 St. 30 Min. ..	0·94	5·56	8·8	52·2	20
2 » 30 » ..	1·22	7·15	11·2	65·8	20
3 » 30 » ..	1·55	8·02	13·9	72·8	20
4 » 30 » ..	1·78	8·45	15 5	76·2	20
5 » 30 » ..	1·80	8·62	15·7	77·1	21

1-Acetoxy-*p*-Xylyl-2-Acetoxynaphtoesäuremethylester-3.

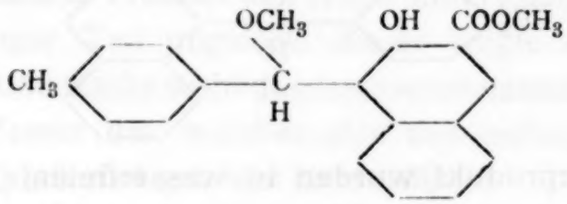


Da sowohl die Oxynaphtoesäure als auch die Kondensationsprodukte und ihre Derivate gelb gefärbt sind und der Grund dazu wohl in der Tautomerie der Hydroxylgruppe am Kerne zu suchen ist, wurde der Versuch unternommen, durch Acetylierung zu einem weißen Körper zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden 3 *g* Chlorkondensationsprodukt in Essigsäureanhydrid aufgelöst und die berechnete Menge geschmolzenes Natriumacetat hinzugefügt. Es schied sich sofort Chlornatrium aus, doch wurde die Lösung noch 2 Stunden im Kochen erhalten. Schon nach einer Viertelstunde war sie völlig farblos. Nach Zersetzung des Überschusses von Essigsäureanhydrid konnte ein weißer, amorph aussehender Körper erhalten werden, der in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Wasser und Petroläther fast gar nicht löslich war. Scharfes Schmelzen konnte nicht beobachtet werden.

Ich versuchte das Produkt aus Benzol und Petroläther zu reinigen; es wurde jedoch stets harzartig erhalten. Aus den erwähnten Lösungsmitteln, wie auch aus Alkohol und Wasser fällt es als blendend weißes Pulver, das sich dann zu einer klebrigen Masse zusammenballt. Da die Reinigung nicht gelang, mußte auf eine Analyse verzichtet werden; es liegen hier demnach analoge Verhältnisse vor, wie sie Friedl bei dem 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 festgestellt hat.

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure dieselben Reaktionen wie mit dem Chlorprodukt. Mit Eisessig-Schwefelsäure erschien in der Wärme eine weinrote, beim Erkalten ins Gelbe übergehende Färbung, die grüngelb fluoreszierte und in der Wärme wieder weinrot wurde. Perchlorsäure gibt violette, Zinntetrachlorid eine tief blau-rote Reaktion. Die Eisenchloridreaktion blieb selbstverständlich aus.

1-Methoxy-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Wird Halogenkondensationsprodukt mit Methylalkohol gekocht oder in benzolischer Lösung mit demselben in Reaktion gebracht, so kann leicht ein chlorfreier Körper erhalten werden, der in Benzol, Toluol, Chloroform leicht, in Methylalkohol und Äther schwer löslich ist. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol und Methylalkohol ergab den Schmelzpunkt 178° bis 180·5°. Mikroskopische, derbe, schiefe Prismen.

I. 0·1639 *g* Substanz gaben 0·4526 *g* CO_2 und 0·0905 *g* H_2O.

II. 0·2834 *g* Substanz gaben 0·3950 *g* AgJ.

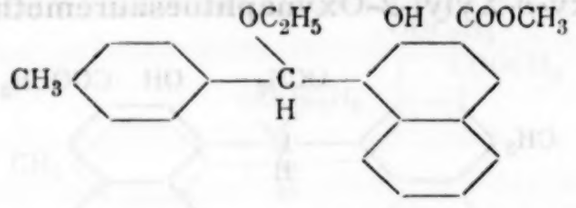
III. 0·2276 *g* Substanz gaben 0·3175 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{17}O_3(OCH_3)$
	I	II	III	
C	75·31	—	—	74·96
H	6·17	—	—	5·99
OCH_3	—	18·41	18·43	18·45

Farbenreaktionen: Die Schwefelsäurereaktion gleicht vollkommen der mit dem Chlorkondensationsprodukt; Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure färbt auch hier smaragdgrün. Eisessig-Schwefelsäure ruft in der Wärme eine rosarote Färbung hervor, die beim Erkalten fast farblos wird; neuerliches Erhitzen läßt den Ton wieder erscheinen; dabei zeigt sich schwache Fluoreszenz. In Perchlorsäure tritt Lösung unter Violettfärbung ein, Zinntetrachlorid löst nicht, doch färbt sich die Substanz darin dunkel. Die Eisenchloridreaktion ist grün.

1-Äthoxy-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



4 *g* Chlorprodukt wurden in wasserfreiem Benzol gelöst, mit der doppelt molaren Menge absoluten Äthylalkohols versetzt und durch 9 Stunden im Kochen erhalten. Beim Zusatz von Alkohol trat Braunfärbung ein. Nach mehrtägigem Stehen krystallisierte ein Produkt aus, das sich als chlorfrei erwies und in Aceton, Chloroform, Benzol sehr leicht, weniger in Alkohol, Petroläther, Äther löslich war. Die Reinigung erfolgte durch Krystallisation aus Äthylalkohol. Konstanz des Schmelzpunktes trat bei 95·5° bis 97·5° ein. Mikroskopische, derbe Prismen. Direktes Kochen mit Äthylalkohol führt noch rascher zum Ziele.

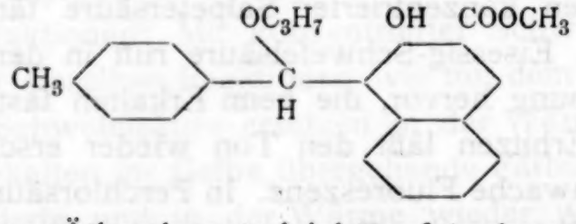
I. 0·1597 *g* Substanz gaben 0·4400 *g* CO_2 und 0·0913 *g* H_2O.
II. 0·2863 *g* Substanz gaben 0·3826 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{15}O_2(OCH_3)(OC_2H_5)$
	I	II	
C	75·14	—	75·39
H	6·39	—	6·33
$OCH_3+OC_2H_5$ ...	—	21·64	21·72

Farbenreaktionen: Sämtliche Reaktionen wie beim vorangehenden Produkt, im Zinntetrachlorid färbt sich die Substanz blau.

1-Oxypropyl-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Auch dieser Äther konnte leicht auf analoge Art wie seine niederen Homologen erhalten werden. Das Doppelte der berechneten Menge Propylalkohol entchlorte 3 *g* Chlorprodukt in

wasserfreier benzolischer Lösung nach $3^1/_2$ stündigem Kochen. Das Reaktionsgemisch wurde der freien Verdunstung überlassen und das ausgefallene Produkt aus Äther umkrystallisiert; dabei blieb ein geringer Teil ungelöst; dieser zeigte einen hohen Schmelzpunkt und stellte wohl das hochschmelzende Reaktionsprodukt mit Wasser dar, welches sich aus geringen Wasserspuren im Propylalkohol gebildet haben dürfte.

Der Schmelzpunkt des ätherlöslichen Teiles ergab sich nach mehrfachem Krystallisieren zu 105·5 bis 108·5°. Die Löslichkeit ist in Benzol, Äther, Chloroform und Aceton groß, geringer in Alkohol und klein in Petroläther. Die gelbliche, mikroskopische Substanz besteht aus Prismen.

0·1598 *g* Substanz gaben 0·4730 *g* CO_2 und 0·0959 *g* H_2O.

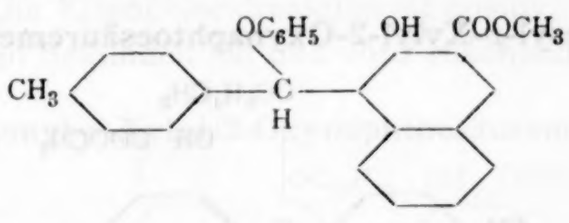
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{25}O_4$
C	75·77	75·40
H	6·71	6·89

Farbenreaktionen: Zinntetrachlorid gibt violetten Ton, wobei die Substanz noch viel dunkler gefärbt wird; sonst sind alle Reaktionen wie beim Methoxyderivat.

Ebenso wie die Alkohole reagieren auch die Phenole leicht mit ihrer Hydroxylgruppe auf das Halogen des Kondensationsproduktes. Es wurden die Äther des Phenols, *p*-Kresols und des Thymols hergestellt.

1-Oxyphenyl-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Bei der Darstellung dieses Produktes ist großes Gewicht auf einen möglichst geringen Überschuß an Phenol zu legen, da ein solcher Schmieren entstehen läßt. So erhielt ich bei Verwendung von einigen Zehntelgramm Überschuß auf zirka 3 *g* Chlorkondensationsprodukt harzige Massen, welche stark

nach Phenol rochen. Endlich führte eine Umsetzung von 3 *g* Chlorverbindung in trocken benzolischer Lösung mit genau berechneter Menge Phenol (zirka 0·04 *g* Überschuß) zu einer krystallinischen Substanz. Nach elfstündigem Kochen wurde die Lösung der freien Verdunstung überlassen; die Abscheidung des Äthers wurde durch Ligroinzusatz bewirkt. Er erwies sich als chlorfrei und schmolz bei 169 bis 172°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin konnte der Schmelzpunkt konstant bei 175 bis 176° erhalten werden. Das Produkt war in Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Wasser und Petroläther sehr schwer löslich. Es bildet ganz schwach gelblich gefärbte mikroskopische Prismen.

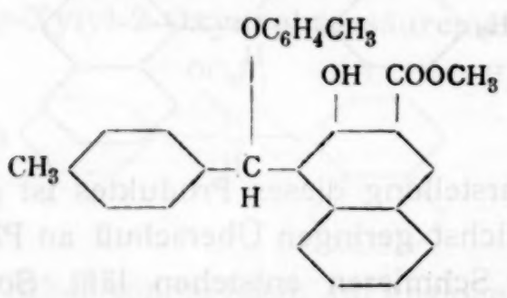
0·2536 *g* Substanz gaben 0·1521 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{19}O_3(OCH_3)$
OCH_3	7·92	7·79

Farbenreaktionen: Konzentrierte Schwefelsäure färbt rot bis braunrot, Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure läßt die Färbung über Gelbgrün in Gelbbraun übergehen. Erhitzen der braunroten Lösung in Schwefelsäure läßt grün-braun fluoreszieren. Eisessig-Schwefelsäure gibt in der Wärme zuerst leichte Rosafärbung, die bald braun wird. Perchlorsäure ruft eine schwach violette Farbe hervor, die später braun wird, Zinntetrachlorid eine rotviolette, die nach einiger Zeit verblaßt und in Blau übergeht. Mit Eisenchlorid tritt Grünfärbung ein.

1-*p*-Oxykresyl-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Reaktion mit diesem Phenol verlief durchaus glatt: 4 *g* halogenhaltiges Kondensationsprodukt setzten sich mit der

molaren Menge *p*-Kresol in trockenem Benzol nach achtstündigem Kochen leicht um. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzols trat bald Ausscheidung des Kresoläthers ein. Die Ausbeute betrug 3·5 *g* Rohprodukt. Nach mehrfacher Krystallisation aus Benzol und Petroläther schmolz das kaum gelblich gefärbte Produkt konstant bei 165·5 bis 167°. Unter dem Mikroskop zeigten sich aus Benzol und Petroläther rechteckige Platten, aus Benzol und Alkohol rechteckige Blättchen, die häufig sternartig gruppiert waren. Sie waren in Alkohol und Äther ziemlich schwer, in Chloroform, Aceton, Benzol leicht löslich.

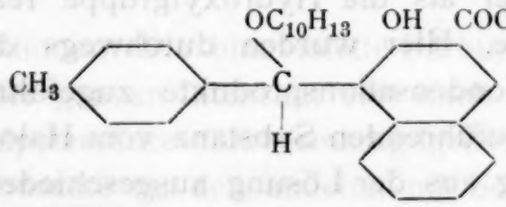
I. 0·1833 *g* Substanz gaben 0·5263 *g* CO_2 und 0·0953 *g* H_2O.
II. 0·2947 *g* Substanz gaben 0·1616 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{21}O_3(OCH_3)$
	I	II	
C	78·31	—	78·61
H	5·81	—	5·87
OCH_3	—	7·24	7·52

Farbenreaktionen: Die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure gibt dieselbe blauviolette Färbung wie die Halogenkondensationsprodukte, Zusatz von Salpetersäure läßt die Färbung über Rot in Smaragdgrün übergehen. Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Hitze gelbbraun; der Ton erhält sich nach dem Erkalten. Perchlorsäure färbt violett (schwächer als beim Chlorkondensationsprodukte), doch wird die Färbung mit der Zeit stärker. Zinntetrachlorid gibt zuerst rotviolette Färbung, die jedoch nach einigen Sekunden schwächer wird und in Blau übergeht. Die Eisenchloridreaktion ist positiv, tritt jedoch erst nach einigen Sekunden ein und wird zusehends stärker.

1-Oxycymyl-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Auch die Umsetzung mit Thymol ging glatt von statten: 1·3 *g* Thymol (molare Menge) ersetzten nach mehrstündigem

Kochen in Benzol das Halogen in 3 *g* Chlorprodukt. Die eingeengte Lösung wurde mit Petroläther versetzt und das Ausgeschiedene (3 *g*) abgesaugt; es erwies sich zwar als chlorfrei, doch wies der unscharfe Schmelzpunkt auf Verunreinigungen hin. Bei der Reinigung gelangte Benzol und Petroläther zur Verwendung; der Schmelzpunkt wurde dann konstant bei 188 bis 189° beobachtet. Der Thymoläther ist in Chloroform, Äther, Benzol leicht, in Äthylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff schwer, nicht in Wasser löslich. Die Substanz ist sehr wenig gefärbt und stellt unter dem Mikroskop derbe Nadeln dar.

I. 0·1564 *g* Substanz gaben 0·4531 *g* CO_2 und 0·0942 *g* H_2O.
II. 0·2434 *g* Substanz gaben 0·1192 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

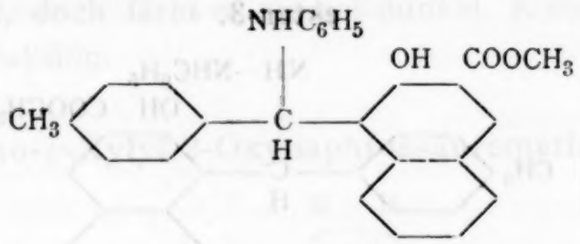
	Gefunden		Berechnet für $C_{29}H_{27}O_3(OCH_3)$
	I	II	
C	79·01	—	79·26
H	6·74	—	6·65
OCH_3	—	6·47	6·84

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure Blauviolettfärbung, die auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure über Rot ins Grün übergeht. Eisessig-Schwefelsäure läßt in der Hitze eine braune Farbe entstehen, die beim Erkalten etwas blasser wird, durch neuerliches Erhitzen wieder stärker hervortritt. Perchlorsäure gibt in der Kälte keine Reaktion, beim Erwärmen färbt sie zuerst rötlich, dann braunrot; Zinntetrachlorid färbt sehr schwach gelb, dann grünlich, wobei die Substanz grün-blau gefärbt erscheint. Die Eisenchloridreaktion tritt wie beim Kresoläther erst nach einigen Sekunden ein und wird allmählich stärker.

Noch rascher als die Hydroxylgruppe reagieren in der Regel die Amine. Hier wurden durchwegs doppelt molare Mengen dem Kondensationsprodukte zugeführt, da ja eine Molekel der einzuführenden Substanz vom Halogenwasserstoff unter Salzbildung aus der Lösung ausgeschieden wird. Durch Wägung dieses Salzes konnte ein Schluß auf den quantitativen Verlauf der Umsetzung gezogen werden.

Erwähnenswert ist noch der Umstand, daß die Aminosubstitutionsprodukte sämtlich gegen hydroxylhaltige Lösungsmittel empfindlich sind, woraus sich die Notwendigkeit ergibt, bei der Reinigung dieser Körper Alkohole und hydroxylhaltige Flüssigkeiten zu vermeiden.

1-Anilido-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Reaktion von frisch destilliertem Anilin (doppelte molare Menge) mit Chlor- oder Bromkondensationsprodukt ging glatt vor sich. Es empfiehlt sich, das ausgeschiedene Anilinchlorhydrat mit Benzol gut auszukochen, da infolge der geringen Löslichkeit des Reaktionsproduktes in Benzol erhebliche Mengen davon mitgerissen werden. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus trockenem Benzol wurde der Schmelzpunkt zu 210° bis 211·5° bestimmt, doch fällt er leicht unter diese Temperatur. Das sehr hellgelb gefärbte Produkt ist in Alkohol, Äther, Essigäther, Ligroin fast gar nicht löslich, dagegen gut in Benzol, noch besser in Chloroform.

I. 0·2988 *g* Substanz gaben 0·1690 *g* AgJ.
II. 0·1978 *g* Substanz gaben 6·5 *cm*³ N bei 16° und 753·7 *mm* Druck.

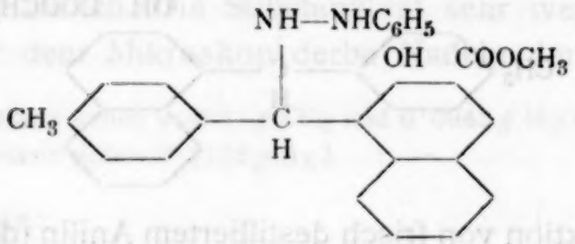
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{20}O_2N(OCH_3)$
	I	II	
OCH_3	7·47	—	7·81
N	—	3·86	3·53

Farbenreaktionen: Die blauviolette Färbung mit Schwefelsäure tritt in der ganzen Intensität erst nach einiger Zeit ein; Zusatz von Salpetersäure färbt smaragdgrün; diese Färbung scheint im Gegensatze zu den anderen mit Schwefelsäure-Salpetersäure beständig zu sein. Eisessig-Schwefelsäure gibt in der Wärme Rosafärbung, die beim Erkalten fast farblos wird, bei

neuerlichem Erhitzen wieder hervortritt (Fluoreszenz). Perchlorsäure läßt eine schwach violette Färbung nach einiger Zeit entstehen, die allmählich intensiver wird, Zinntetrachlorid gibt keine gefärbte Lösung, doch färbt es die Substanz schwach blau-grün. Die Eisenchloridreaktion ist grün.

1-Phenylhydrazino-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Diese Verbindung konnte leicht durch Versetzen einer Auflösung von Kondensationsprodukt in trockenem Benzol mit der doppelt molaren Menge frisch destillierten Phenylhydrazins erhalten werden. Nach zweistündigem Kochen wurde die Lösung vom ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin befreit, zur Entfernung etwaigen überschüssigen Phenylhydrazins mit zirka 10prozentiger Essigsäure geschüttelt, im Scheidetrichter abgehoben und der freien Verdunstung überlassen. Es fiel ein chlorfreies Produkt aus, das in Äthylalkohol und Äther sehr wenig, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol dagegen sehr leicht löslich war; es ist hell zitronengelb gefärbt und besteht aus sehr kleinen Krystallnadeln, die sich beim Erhitzen auf 140° unter Zersetzung verflüssigen. Im vorgewärmten Bade schmolz die Substanz bei ungefähr 157°.

7 *g* Chlorprodukt ergaben 2·3 *g* Phenylhydrazinchlorhydrat; hieraus folgen 0·7 *g* Chlor; die Theorie verlangt 0·72 *g*.

I. 0·1670 *g* Substanz gaben 0·0960 *g* AgJ.

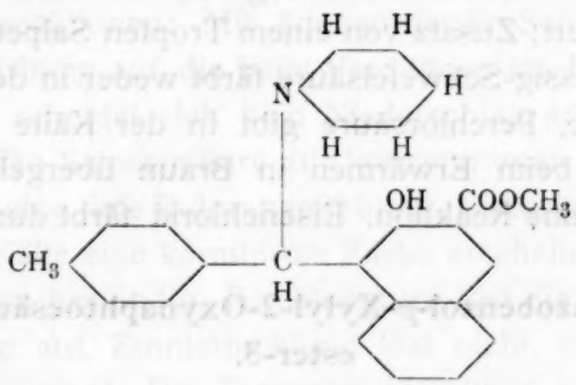
II. 0·1937 *g* Substanz gaben 11·7 cm^3 N bei 22° und 751·9 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{21}O_2N_2(OCH_3)$
	I	II	
OCH_3	7·59	—	7·52
N	—	6·91	6·79

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine karminrote Färbung, welche in der Hitze braun wird; sie zeigt keine Fluoreszenz; Zusatz von Salpetersäure erzeugt Grünfärbung. Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Kälte gelb, in der Wärme rot; der Ton ändert sich beim Erkalten nicht. Perchlorsäure gibt eine violette, Zinntetrachlorid erst nach einiger Zeit eine schwach blaue Reaktion; letzteres löst die Substanz fast gar nicht, doch färbt es sie tief dunkel. Eisenchlorid gibt eine grüne Reaktion.

1-Piperidino-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Der Austausch des Halogens gegen das Radikal dieser Base verläuft sehr leicht und führt sofort zu einem sehr reinen Produkte. Beim Zusatz des Piperidins zur trocken-benzolischen Lösung des Kondensationsproduktes trat besonders starke Braunrotfärbung auf, die schon nach kurzem Kochen verschwand. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Chlorhydrats und Einengen der Lösung krystallisierte nach Zugabe von etwas Alkohol das Reaktionsprodukt in schönen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln, die in Chloroform, Benzol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff schon in der Kälte, in Äther, Alkohol, Ligroin in der Wärme leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich waren. Die Lösung in Chloroform, Alkohol, Benzol war gelb gefärbt und fluoreszierte stark, während in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin diese Erscheinung nicht eintrat; auch waren die entsprechenden Lösungen fast farblos. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ergab sich zu 173 bis 174°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg er auf 174 bis 175·5°. Nochmalige Reinigung aus demselben Lösungs-

mittel zeitigte eine Depression: 172 bis 173°. Durch Wechsel des Lösungsmittels (Ligroin oder Aceton) konnte konstantes Schmelzen bei 172 bis 173·5° beobachtet werden.

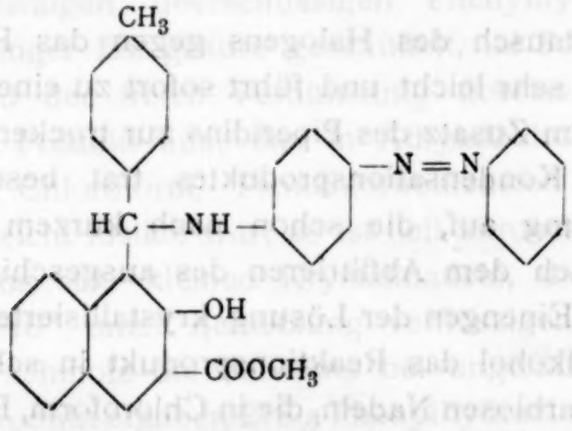
0·3277 *g* Substanz gaben 0·1987 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_2N(OCH_3)$
OCH_3.....	8·01	7·98

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt eine schwach blauviolette Färbung auf, die in der Wärme rotgrün fluoresziert; Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure färbt gelbgrün. Eisessig-Schwefelsäure färbt weder in der Kälte noch in der Wärme, Perchlorsäure gibt in der Kälte eine violette Färbung, die beim Erwärmen in Braun übergeht, Zinntetrachlorid gibt keine Reaktion. Eisenchlorid färbt dunkelrotviolett.

1-*p*-Amidoazobenzol-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Auch dieses Amin verhält sich wie die übrigen; das Derivat ist aber nicht gelb gefärbt, sondern orange. Auch scheint es große Neigung zu Salzbildung zu haben, denn schon Dämpfe von Salzsäure färben es karminrot. Die Synthese bietet keinerlei Schwierigkeiten und verläuft in benzolischer Lösung unter Dunkelbraunfärbung der Masse glatt. Nach dem Einengen der Filtrate konnte ein Körper erhalten werden, der in Benzol ziemlich, besser in Chloroform, dagegen schwer in Ligroin und Petroläther und gar nicht in Wasser löslich war. Die Lösung in Benzol

ist rot. Der Schmelzpunkt wurde zu 210 bis 210·5° bestimmt. Die sich ausscheidenden Kryställchen stellten unter dem Mikroskop kurze Prismen dar.

I. 0·3101 *g* Substanz gaben 0·1392 *g* AgJ.

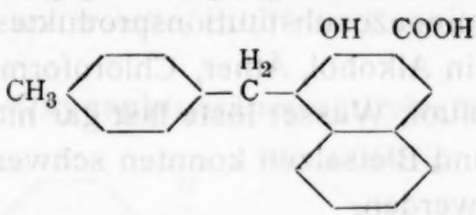
II. 0·1816 *g* Substanz gaben 14·2 *cm*³ N bei 20·5° und 747·5 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{31}H_{24}O_2N_3(OCH_3)$
	I	II	
OCH_3.....	5·93	—	6·19
N	—	8·95	8·38

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt tiefgrüne Färbung auf, die beim Verdünnen ins Rotorange übergeht (dabei scheidet sich kein Niederschlag aus). Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure zur konzentrierten Schwefelsäurelösung gibt eine tiefe Rotorangefärbung. Eisessig-Schwefelsäure läßt in der Kälte eine karminrote Farbe erscheinen; der Ton ist in der Wärme beständig. Perchlorsäure löst die Substanz unter Grünfärbung auf, Zinntetrachlorid löst nicht, doch färbt es die Substanz ziegelrot. Die Eisenchloridreaktion ergab Rotbraunfärbung.

***p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäure-3.**



Die Verseifung des 1-Chlor-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylesters-3 verläuft, wie ja schon die Methoxylbestimmungen vermuten ließen, nicht quantitativ. Vollkommene Abspaltung des Methoxyls erfolgt bei Zusatz von Phenol, während ohne Anwendung dieses Mittels selbst bei so geringen Mengen, wie sie bei den Methoxylbestimmungen zur Anwendung gelangen, nur 30 bis 50% verseift werden. Zur Darstellung der halogenfreien Säure mußte jedoch vom Phenol als Lösungsmittel abgesehen werden, da ein Versuch lehrte, daß dabei die Molekel gespalten wird und Oxynaphtoesäure resultiert; nebenher konnte noch

die Bildung einer rotgefärbten Substanz beobachtet werden, welche nicht näher untersucht werden konnte.

Dagegen ergaben Verseifungen mit viel Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel gute Resultate. Dabei wurde wie folgt gearbeitet: 6 *g* Chlorkondensationsprodukt lösten sich in 20 cm^3 Essigsäureanhydrid in der Wärme auf; zu dieser Lösung wurde portionenweise Jodwasserstoffsäure durch den Kühler zufließen gelassen, und zwar konnten 20 cm^3 in kurzer Folge, weitere 25 cm^3 nach zirka einstündigem Erhitzen zugegeben werden. Zwischenunter setzte ich auch 10 cm^3 Wasser zu. Nach etwa dreistündigem Kochen wurde die Reaktionsmasse heiß ins Wasser gegossen, auf ungefähr 1000 cm^3 verdünnt und mit Natriumbisulfitlösung entfärbt. Das abgeschiedene Produkt wurde abgesaugt und gut gewaschen; nach dem Trocknen wurde es in Äther aufgelöst und in einem Scheidetrichter mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt; auf diese Art konnte das Verseifte vom Unverseiften getrennt werden. Es zeigte sich, daß von 6 *g* Chlorprodukt zirka 4 *g* in die Natriumcarbonatlösung übergegangen waren. Aus dieser Lösung wurde die Säure mittels Salzsäure ausgefällt, sorgfältig gewaschen, getrocknet und hierauf aus Toluol umkrystallisiert. Nach dreimaliger Krystallisation schmolz sie bei 249 bis 250° unter Zersetzung; sie war intensiver gelb als alle übrigen Derivate mit Ausnahme des Aminoazosubstitutionsproduktes und zeigte eine gute Löslichkeit in Alkohol, Äther, Chloroform, eine geringere in Benzol und Toluol; Wasser löste fast gar nicht. Mit Barium-, Kupfer-, Silber- und Bleisalzen konnten schwerlösliche Niederschläge erhalten werden.

0·1533 *g* Substanz gaben 0·04408 *g* CO_2 und 0·0781 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3$
C	78·42	78·05
H	5·70	5·52

Farbenreaktionen: Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Gelbfärbung, Zusatz von konzentrierter Salpetersäure ändert dieselbe nicht; Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Kälte unter

Auflösung gelb, die Farbe verblaßt beim Erwärmen. Perchlorsäure gibt eine schwach gelbe Reaktion, Zinntetrachlorid eine ebensolche. Die Eisenchloridreaktion ist blau.

Silbersalz.

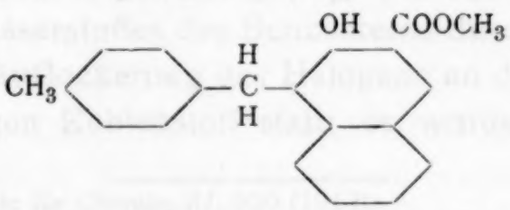
Dieses Salz wurde durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat erhalten; es ist rein weiß, färbt sich jedoch im feuchten Zustand im Lichte violett und zeigt unter dem Mikroskop eine undeutlich krystallinische Struktur. Beim Erhitzen zersetzte es sich bei zirka 210°.

0·2175 *g* Substanz gaben 0·0581 *g* Ag.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3Ag$
Ag	26·71	27·04

Neben der eben beschriebenen Säure konnte in dem Verseifungsprodukte noch eine zweite Substanz gefunden werden, die beim Ausschütteln mit Natriumcarbonat in der ätherischen Lösung verblieb. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels resultierte ein gelb gefärbter Körper, der unter dem Mikroskop Nadeln zeigte. Er wurde aus Benzol und Methylalkohol umkrystallisiert und schmolz bei 137 bis 138°. Es lag nahe, anzunehmen, daß es der unverseifte, chlorfreie Ester ist:

p-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Er zeigte gute Löslichkeit in Äther, Benzol, Toluol, geringere in Äthylalkohol und noch geringere in Methylalkohol. Seine Farbe war weniger intensiv als die der entsprechenden Säure.

I. 5·57 *mg* Substanz gaben 16·04 *mg* CO_2 und 2·845 *mg* H_2O.[1]
II. 3·87 *mg* Substanz gaben 11·11 *mg* CO_2 und 2·205 *mg* H_2O.

[1] Die Ausführung dieser Mikroanalysen nach Pregl verdanke ich Herrn K. Drechsler.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3$
	I	II	
C	78·54	78·30	78·38
H	5·72	6·37	5·94

Zum Vergleiche wurde der Ester aus dem Silbersalz der *p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäure-3 mittels Jodmethyls dargestellt. Das Salz wurde in Benzol aufgeschlämmt, Jodmethyl zugegeben und unter oftmaligem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen. Aus der Benzollösung krystallisierte ein schwach gelb gefärbter Körper, der dieselbe Löslichkeit zeigte wie die vorstehend beschriebene Substanz und auch bei derselben Temperatur schmolz; ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Farbenreaktionen: Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure geben dieselben Reaktionen wie mit der Xylyloxynaphtoesäure. Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Kälte nicht, in der Wärme unter Auflösung schwach gelb. Perchlorsäure gibt in der Wärme braune Lösung, Zinntetrachlorid eine gelbe. Eisenchlorid gibt eine grüne Färbung.

Zum Schluß erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. Guido Goldschmiedt für die stets liebenswürdige Weise, in der er mich bei der Ausführung der Arbeit unterstützte, meinen wärmsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Über die Kondensation von Anisaldehyd mit 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester

von

Fritz Weishut.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1913.)

Das Halogenatom in dem Kondensationsprodukt aus 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester und Benzaldehyd, das Friedl[1] in einer unter Leitung Goldschmiedts ausgeführten Untersuchung dargestellt hat, zeigt die interessante Eigenschaft, sich außergewöhnlich leicht durch andere Gruppen ersetzen zu lassen.

Wie zuerst Goldschmiedt und Hertzka[2] beim *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketon gezeigt haben, findet nun bei Ersatz eines Wasserstoffes des Benzolkerns durch die Methoxylgruppe[3] eine Auflockerung des Halogens an dem zum Benzolkern α-ständigen Kohlenstoff statt; es wurde mir daher von

---

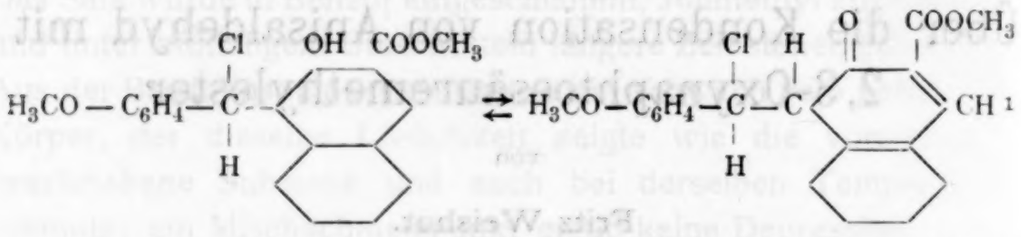
[1] Monatshefte für Chemie, *31*, 920 (1910).

[2] Ebenda, *26*, 237 (1905).

[3] Eine Zusammenstellung der Literatur über ähnliche Wirkungen der Methoxylgruppe findet sich in der Dissertation von Lutz, Elsässische Buchdruckerei, Straßburg (1909). Vgl. außerdem Stobbe, Annalen, *370*, 125 (1909), Fabinyi und Széki, Berl. Ber., *43*, 2683 (1910), Széki, Berl. Ber., *44*, 1476 (1911), Staudinger und Kon, Annalen, *384*, 626 (1911), Staudinger, Clar und Czuko, Berl. Ber., *44*, 1476 (1911), H. Kauffmann und Kieser, Berl. Ber., *45*, 2333 (1912), Wieland und Lecher, Berl. Ber., *45*, 2600 (1912).

Herrn Prof. Goldschmiedt die Aufgabe gestellt, das Kondensationsprodukt des 2, 3-Oxynaphtoesäureesters mit Anisaldehyd darzustellen und zu untersuchen, ob auch in diesem Falle durch Einführung der Methoxylgruppe die Beweglichkeit des Halogens erhöht wird.

1-Chloranisyl-2-Oxynaphtoesäureester-3



In eine Lösung von 20 *g* 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester in 30 *g* Anisaldehyd und 30 *g* Äther wurde unter Eiskühlung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet; hierbei färbt sich die Lösung dunkelrot und ein Teil des Esters fällt, wie aus dem Schmelzpunkt einer Probe hervorgeht, wieder aus; die rote Färbung gibt auch der Aldehyd allein mit Chlorwasserstoff; das reine Kondensationsprodukt wird weder in Lösung noch in festem Zustand bei 0° von Chlorwasserstoff gefärbt. Das gut verschlossene Kondensationsgefäß (ein dickwandiger Absaugkolben) wurde 2 bis 3 Tage im Eiskasten stehen gelassen, das dann abgeschiedene Kondensationsprodukt abgesaugt und um es von der anhaftenden Mutterlauge zu reinigen, entweder gut auf Ton abgepreßt oder mit absolutem Äther ausgekocht. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Mutterlauge kann man noch einige Gramm Kondensationsprodukt gewinnen. Durch Krystallisation aus Benzol erhält man eine gelbe Substanz, die bei 171 bis 173° schmilzt,[2] sich unmittelbar nach dem Schmelzen dunkel färbt und etwa von 185° an sich unter deutlicher Gasentwicklung zersetzt. Unter dem Mikroskop sieht man längliche Prismen mit aufgesetzten

[1] Wie die Eisenchloridreaktionen zeigen, ist wenigstens in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der Keto- und Enolform wie bei diesem, so auch bei den im Folgenden zu beschreibenden Derivaten anzunehmen. Doch ist nur bei obiger Substanz auch die Ketoform ausdrücklich durch eine Formel angedeutet.

[2] Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Pyramiden. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in Aceton und Essigester, schwer löslich in Äther und Ligroin. Ausbeute an reinem Produkt 40 bis 60% der Theorie.

I. 0·1407 *g* Substanz gaben 0·3451 *g* Kohlendioxyd und 0·0558 *g* Wasser.
II. 0·5040 *g* Substanz gaben 0·1977 *g* Chlorsilber.
III. 0·2849 *g* Substanz gaben 0·3720 *g* Jodsilber.[1]

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2Cl(OCH_3)_2$
	I.	II.	III.	
C	66·89	—	—	67·30
H	4·44	—	—	4·80
Cl	—	9·69	—	9·94
OCH_3	—	—	17·25	17·40

Konzentrierte Schwefelsäure wird durch die Substanz intensiv blau gefärbt; die Reaktion ist außerordentlich empfindlich, scheinbar schon ganz reine Glasgefäße verraten hierdurch die geringste Spur noch anhaftender Substanz. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung und die Lösung trübt sich; auch Eisessig und ebenso Alkohol entfärben die Flüssigkeit. Versetzt man die Substanz mit nur wenig Schwefelsäure, so riecht man deutlich Chlorwasserstoff und nach kurzer Zeit kann man durch Abpressen auf Ton einen indigofarbigen Stoff erhalten.

Beim Zusatz von ein wenig in konzentrierter Schwefelsäure gelöster konzentrierter Salpetersäure zur blauen Schwefelsäurelösung geht die Farbe über Rot in Smaragdgrün über. Konzentrierte Salpetersäure allein wird durch das Kondensationsprodukt hellblau gefärbt.

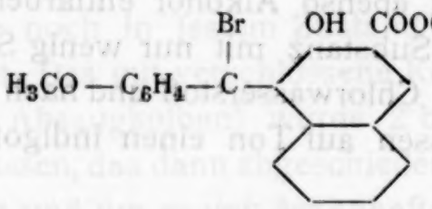
Auch eine zehnprozentige Lösung von Schwefelsäure in Eisessig wird blau gefärbt, in der Kälte nur schwach, schon bei gelindem Erwärmen intensiv; beim Abkühlen erhält man dann eine rotgelbe, grün fluoreszierende Lösung.

Außer der Halochromie mit Schwefelsäure deuten noch andere Farbenreaktionen auf das Vorhandensein einer

[1] Alle Methoxylbestimmungen wurden mit Phenolzusatz ausgeführt. Vgl. Monatshefte für Chemie, *33*, 1165 (1912).

Carboniumvalenz hin, so färbt 70% Perchlorsäure intensiv violett, eine benzolische Lösung der Substanz wird durch wasserfreies Zinntetrachlorid blau gefärbt; geschmolzenes Phenol färbt hellblau.[1] Eine Benzollösung der Substanz färbt Silbersulfat[2] beim Erwärmen schön rotviolett an. Beim Abkühlen verschwindet die Farbe und erscheint beim Erwärmen wieder, bei Anwendung eines Überschusses an Silbersulfat und in verdünnter Lösung verblaßt das angefärbte Salz oft schon nach wenigen Minuten; diesen Versuch kann man mit derselben Lösung sehr oft wiederholen. Die Farbenreaktionen mit Silbersulfat und mit Phenol treten nur bei den beiden halogenhältigen Kondensationsprodukten auf. Eisenchlorid färbt die alkoholische (wegen der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit des Halogens kalt und frisch hergestellte) Lösung der Substanz schwach grün, bei längerem Stehen allmählich intensiver, beim Erwärmen verschwindet die Färbung und kehrt beim Abkühlen wieder zurück. Beim Verdünnen mit Wasser entfärbt und trübt sich die Lösung.

1-Bromanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3



wurde dem chlorhaltigen Produkt analog dargestellt; nur wurde, um das hier noch schneller eintretende Verstopfen des Einleitungsrohres zu vermeiden, die doppelte bis dreifache Menge Äther zugesetzt und zum Einleiten des Bromwasserstoffs eine Vorrichtung angewandt, die gestattete, ohne Öffnen des Apparates die das Einleitungsrohr verstopfende Substanz durchzustoßen. Beim Umkrystallisieren aus absolutem Benzol erhält man eine Substanz vom gleichen Aussehen wie der chlorhaltige Stoff; verwendet man statt Benzol absoluten Schwefelkohlenstoff,

[1] Trianisylcarbinol wird durch Phenol blau gefärbt. v. Baeyer, Berl. Ber., *42*, 2627 (1909).

[2] Substanzen der Triphenylmethylchloridreihe färben Silbersulfat an. Gomberg, Berl. Ber., *40*, 1849 (1907).

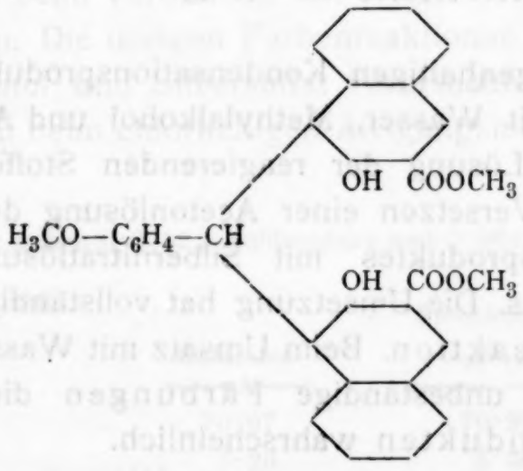
so fallen viel stärker gelb gefärbte, mikrokrystallinische, längliche Prismen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 162 bis 164°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie die beim chlorhaltigen Analogon angegeben. Auch die Farbenreaktionen sind vollkommen gleich, nur färbt 10% Schwefelsäure in Eisessig in der Kälte nicht hellblau, sondern rosenrot. Ausbeute 30 bis 50% der Theorie.

I. 0·3014 *g* Substanz gaben 0·1350 *g* Bromsilber.
II. 0·1639 *g* Substanz gaben 0·1947 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2Br(OCH_3)_2$
	I.	II.	
Br	19·06	—	19·93
OCH_3	—	15·70	15·47

1-Anisal-di-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Diese Substanz wurde bei einem Versuche einer Kondensation in methylalkoholischer Lösung (3 *g* Oxynaphtoesäuremethylester, 3 *g* Anisaldehyd, 35 *g* absoluter Methylalkohol) mit Bromwasserstoff als Nebenprodukt erhalten; von den übrigen Reaktionsprodukten ließ sie sich durch einmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Schwefelkohlenstoff trennen. Krystallisiert man dann aus einem Gemenge von Benzol und Methylalkohol um, so erhält man eine hellgelbe, mikrokrystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 213 bis 215°, die sich in Benzol

leicht, in Äther, Ligroin und Methylalkohol schwer löst. Eine zehnprozentige Lösung von konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig färbt erst bei Siedehitze blau, 70prozentige Perchlorsäure erst beim Erwärmen. Gegen die übrigen färbenden Reagenzien verhält sich der Stoff mit Ausnahme der sehr schwachen Eisenchloridreaktion wie das chlorhaltige Kondensationsprodukt; die Färbung mit konzentrierter Salpetersäure ist kaum wahrnehmbar. Ausbeute 0·3 *g*.

I. 8·825 *mg* Substanz gaben 23·750 *mg* Kohlendioxyd und 3·980 *mg* Wasser.[1]

II. 0·0974 *g* Substanz gaben 0·1287 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

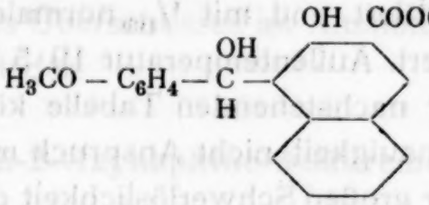
	Gefunden		Berechnet für $C_{29}H_{17}O_4(OCH_3)_3$
	I.	II.	
C	73·40	—	73·53
H	5·05	—	5·02
OCH_3	—	17·46	17·82

Die halogenhaltigen Kondensationsprodukte setzen sich sehr leicht mit Wasser, Methylalkohol und Aminen um, bei vollständiger Lösung der reagierenden Stoffe schon in der Kälte. Beim Versetzen einer Acetonlösung des chlorhaltigen Kondensationsproduktes mit Silbernitratlösung fällt sofort Chlorsilber aus. Die Umsetzung hat vollständig das Aussehen einer Ionenreaktion. Beim Umsatz mit Wasser und Aminen machen rote unbeständige Färbungen die Bildung von Zwischenprodukten wahrscheinlich.

Bei der Einwirkung von Wasser auf das halogenhaltige Kondensationsprodukt entstehen je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Substanzen. Arbeitet man in der Kälte und fällt die Acetonlösung sofort mit Wasser, so wird Halogen einfach gegen Hydroxyl ausgetauscht; in der Wärme dagegen reagiert ein Molekül Wasser mit 2 Molekülen Kondensationsprodukt und es entsteht ein Äther.

[1] Herr Drechsler hatte die besondere Liebenswürdigkeit obige Mikroanalyse nach Pregl auszuführen.

1-Hydroxyanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Eine Lösung von 2 *g* chlorhaltigem Kondensationsprodukt in methylalkoholfreiem Aceton wurde mit Wasser versetzt, bis keine starke Rotfärbung mehr eintrat, dann in Wasser gegossen und eine geringe Menge einer klebrigen Substanz, die sich zuerst abscheidet, aus der Flüssigkeit entfernt. Die milchig getrübte Lösung wurde dann einen Tag stehen gelassen, die dann abgeschiedenen hellgelben Krystalle (unter der Lupe längliche Blättchen) ändern beim Umkrystallisieren aus Aceton und Wasser ihren Schmelzpunkt (129 bis 130°) nicht mehr. Die Ausbeute beträgt 0·4 *g*. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Essigester, schwer löslich in Äther und Ligroin. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv grün; beim Verdünnen mit Wasser tritt Trübung und Entfärbung ein. Die übrigen Farbenreaktionen (mit Ausnahme der durch Phenol und Silbersulfat verursachten) entsprechen vollständig den beim chlorhaltigen Ausgangsmaterial beschriebenen.

0·1365 *g* Substanz gaben 0·3552 *g* Kohlensäure und 0·0642 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_5$
C	70·97	70·98
H	5·26	5·36

Die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Wasser wurde gemessen. Zu diesem Zwecke wurden je 250 cm^3 $^1/_{125}$ normaler Benzollösung[1] des Chlorbenzyl (I), Chloranisyl- (II) und Bromanisyloxynaphtoesäuremethylester (III) in ausgedämpften Stöpselflaschen aus Jenenserglas mit je 100 cm^3 kohlensäurefreiem, destilliertem Wasser nebeneinander auf der Maschine geschüttelt

[1] In homogenem Systeme verlauft die Reaktion mit so großer Geschwindigkeit, daß sie nicht messend verfolgt werden kann.

und nach den angegebenen Zeiten aus der wässerigen Schichte je 5 cm^3 herauspipettiert und mit $^1/_{100}$ normaler, kohlensäurefreier Kalilauge titriert. Außentemperatur 19·5 bis 20·5°.

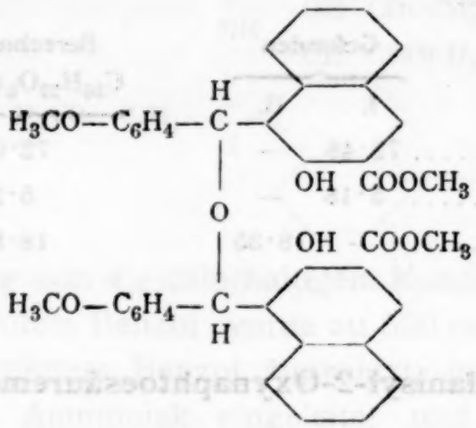
Die Zahlen der nachstehenden Tabelle können auf einen hohen Grad von Genauigkeit nicht Anspruch machen, weil die Versuche wegen der großen Schwerlöslichkeit der untersuchten Substanzen in den geeigneten Lösungsmitteln nur in sehr verdünnter Lösung zur Anwendung kommen konnten und weil sie auch nicht bei konstanter Temperatur ausgeführt worden sind. Sie zeigen aber doch den enormen Einfluß, welchen die Methoxylgruppe in Parastellung einerseits, dann aber auch die Natur des Halogens auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Minuten	I	II	III	I	II	III
	Kubikzentimeter $^1/_{100}$ normaler KOH			Prozent umgesetzten Halogens		
5	0·19	4·8	9·3	1·9	48·0	93·0
10	0·19	6·3	9·9	1·9	62·2	98·7
15	0·27	7·2	—	2·6	70·3	—
30	0·35	8·3	10·0	3·3	79·7	99·6
45	0·40	8·5	10·0	3·7	81·3	99·8
180	0·95	9·0	10·05	7·8	85·5	99·9

Bei diesen Schüttelversuchen ändern die anfangs gelben Benzolschichten ihre Farbe, und zwar bei I in Orange, bei II erst in Orange, dann in ein immer intensiver werdendes Dunkelrot, das beim Stehenlassen langsam verblaßt, ohne daß in der wässerigen Schichte der Salzsäuregehalt steigt, bei III sofort in Rot, das viel schneller als bei II wieder verschwindet. Die rote Färbung bei II verschwindet sofort beim Zusatz von Methyl-, Äthylalkohol oder Eisessig; beim Schütteln der roten Lösung mit Salzsäure verschwindet die Färbung vollständig, wie der Schmelzpunkt der durch Verdunsten des Benzols erhaltenen Substanz zeigt, unter Rückbildung des chlorhaltigen Produktes. Die so entfärbte Benzolschicht färbt sich beim Schütteln mit Wasser oder Kalilauge wieder rot, mit Ammoniak

tritt bei vorsichtigem Zusatz dieselbe Erscheinung auf; beim Hinzufügen eines Überschusses an Ammoniak entfärbt sich die Benzolschicht wieder.

Di-1-Anisyl-di-2-Oxynaphtoe-3-säuremethylester-äther.



2 *g* chlorhaltiges Kondensationsprodukt wurden mit einem Gemenge von 40 cm^3 absolutem Aceton und 2 cm^3 Wasser $3^1/_2$ Stunden gekocht, das beim Einengen der Lösung ausfallende Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und die nunmehr halogenfreie Substanz aus Benzol umkrystallisiert. Hierbei erhält man derbe, gelbe, mikrokrystallinische Prismen, die Krystallbenzol enthalten, deren glänzende Flächen aber infolge Verwitterung schnell matt werden. Der Schmelzpunkt wird durch den Gehalt der Substanz an Lösungsmittel stark beeinflußt, bei noch nicht verwitterten Krystallen beobachtet man sogar oft zwei Schmelzpunkte. So begann eine durch Umkrystallisieren aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin erhaltene Probe bei 110° zu sintern, bei 118° war alles geschmolzen, bei 140° wieder alles fest; endgültiger Schmelzpunkt ist ebenso wie bei einer im Vakuum bei 70° getrockneten Probe 202 bis 204°. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Benzol, heißem Essigester und Aceton, ist dagegen in Lygroin, Äther, Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich. Ausbeute an reinem Produkt 0·6 *g*. Die Farbenreaktionen ent-

I. 11·51 *mg* Substanz gaben 30·59 *mg* Kohlendioxyd und 5·33 *mg* Wasser.[1]
II. 0·1797 *g* Substanz gaben 0·2495 *g* Jodsilber.

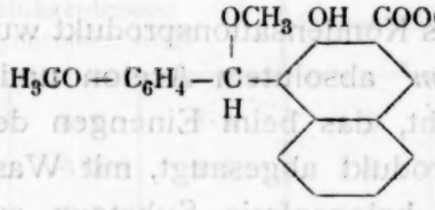
[1] Auch diese Mikroanalyse wurde von Herrn Drechsler ausgeführt.

sprechen vollständig den beim chlorhaltigen Kondensationsprodukt beschriebenen; nur die Eisenchloridreaktion ist bedeutend schwächer. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{36}H_{22}O_5(OCH_3)_4$
	I.	II.	
C	72·48	—	72·92
H	5·18	—	5·20
OCH_3	—	18·35	18·85

1-Oxymethylanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



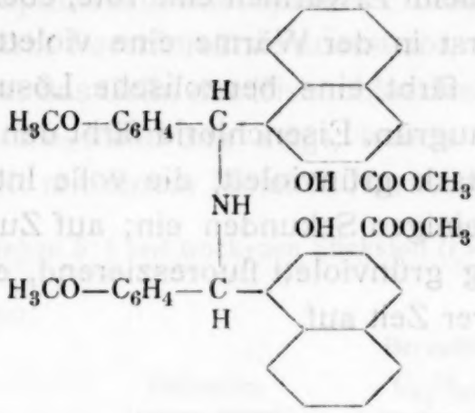
Zur Darstellung dieser Substanz wurde 1 *g* chlorhältiges Kondensationsprodukt mit 25 *g* Methylalkohol 2 Stunden gekocht und nach dem Erkalten das umgesetzte Produkt abgesaugt. Aus einem Gemenge von Benzol und Methylalkohol umkrystallisiert, bildet die in beinahe quantitativer Ausbeute erhaltene Substanz hellgelbe glitzernde Krystalle, die unter dem Mikroskop die Form von schön ausgebildeten Taleln zeigen. Die Substanz schmilzt bei 176 bis 177°, löst sich leicht in Chloroform, Benzol, heißem Essigester, schwer in Aceton, Ligroin, Äthylalkohol. Farbenreaktionen wie beim chlorhaltigen Ausgangsmaterial.

0·0984 *g* Substanz gaben 0·1949 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2(OCH_3)_3$
OCH_3	26·17	26·43

Di-1-Anisyl-2-Oxynaphtoe-3-säuremethylester-imin.



Eine Lösung von 4 *g* chlorhaltigem Kondensationsprodukt in 300 cm^3 absolutem Benzol wurde zu 500 cm^3 mit trockenem Ammoniak gesättigtem Benzol zugesetzt, in die vereinigten Lösungen noch Ammoniak eingeleitet und von dem ausgeschiedenen Chlorammonium abgesaugt. In die stark eingeengte Lösung wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, das so erhaltene salzsaure Salz mehrmals in Chlorform gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Die durch gelindes Erwärmen mit schwach ammoniakalischem Wasser in Freiheit gesetzte Base wurde zur Reinigung mehrmals aus einer Chloroformlösung mit Methylalkohol gefällt. Man erhält so eine gelb gefärbte Substanz vom Schmelzpunkt 145 bis 148°, die unter dem Mikroskop gerade noch krystallinische Struktur erkennen läßt. Wie die Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz zeigt, ist ein Imin entstanden, trotzdem von Anfang an bei der Reaktion Ammoniak im Überschuß war.

I. 0·1961 *g* Substanz gaben 3·8 cm^3 trockenen Stickstoff ($t = 20°$, $p = 750\ mm$).

II. 0·1069 *g* Substanz gaben 0·1495 *g* Jodsilber.

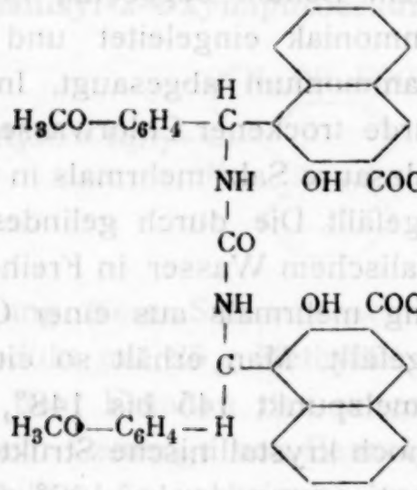
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{36}H_{23}O_4N(OCH_3)_4$
	I.	II.	
N	2·23	—	2·13
OCH_3	—	18·48	18·88

Die Substanz wird durch konzentrierte Schwefelsäure nur schwach rotviolett gefärbt; ähnlich durch konzentrierte Salpeter-

säure, die zehnprozentige Lösung von Schwefelsäure in Eisessig gibt erst beim Erwärmen eine rote, ebenso 70prozentige Perchlorsäure erst in der Wärme eine violette Färbung; auch Zinntetrachlorid färbt eine benzolische Lösung der Substanz nur schwach blaugrün. Eisenchlorid färbt den Stoff in alkoholischer Lösung stark grünviolett, die volle Intensität der Farbe tritt erst nach einigen Sekunden ein; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung grünviolett fluoreszierend, eine Trübung tritt erst nach längerer Zeit auf.

Sym-Di-1-Anisyl-2-Oxynaphtoe-3-säuremethylester-carbamid.



Eine Lösung von 4 *g* chlorhaltigem Kondensationsprodukt und 1·5 *g* (etwa 2 Mol) Harnstoff in zirka 200 *cm*³ über Chlorcalcium destilliertem Aceton wurde 5 Stunden gekocht, dann der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert und zuletzt im Vakuumexsikkator eingeengt. Man erhält so eine teigige Masse, die bei mehrstündigem Durchkneten mit Methylalkohol fest wird. Dieses Rohprodukt wurde in einem Gemenge von Essigester und Benzol gelöst und im Vakuum stark eingeengt. Nach fünfmaligem Wiederholen dieser Operation erhielt ich 0·4 *g* eines konstant bei 187 bis 189° schmelzenden, beinahe weißen, mikrokrystallinischen Pulvers, das in der Kälte in Chloroform, in der Hitze in Aceton und Benzol leicht, in Ligroin, Äther, Methyl- und Äthylalkohol, auch in der siedenden Flüssig-

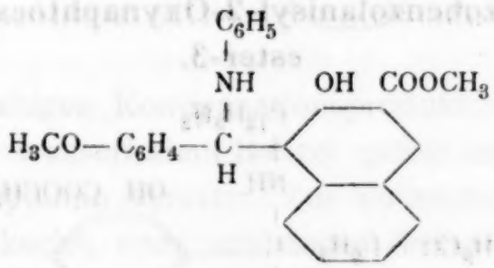
keit schwer löslich ist. Die Farbenreaktionen sind den beim Chloranisyloxynaphtoesäuremethylester beschriebenen sehr ähnlich, doch färbt Perchlorsäure zuerst rot, erst nach einiger Zeit violett und ist das Grün der Eisenchloridreaktion intensiver. Wie die Stickstoffbestimmung zeigt, haben 2 Moleküle Kondensationsprodukt mit einem Molekül Harnstoff reagiert.

0·1474 *g* Substanz gaben 5·1 cm^3 trockenen Stickstoff ($t = 20°$, $p = 752$ *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{41}H_{36}O_9N_2$
N	3·99	4·00

1-Anilinoanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Eine Lösung von 2 *g* bromhaltigem Kondensationsprodukt in absolutem Benzol wurde mit 2 *g* (etwa 3 Mol) Anilin versetzt und vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin abfiltriert. Das aus der stark eingeengten Lösung ausfallende Produkt wurde auf dem Saugfilter mit kaltem Methylalkohol und mit kaltem, angesäuertem Wasser gewaschen und die trockene Substanz aus Toluol umkrystallisiert. Hierbei erhielt ich 1·5 *g* eines mikrokrystallinischen Produktes von schwach grünlichgelber Farbe, das sich leicht in Benzol, Chloroform, Essigester, heißem Aceton, schwer in Äther, Ligroin und Methylalkohol löst. Farbenreaktionen entsprechen denen des chlorhaltigen Ausgangsmaterials. Schmelzpunkt 191 bis 192°.

0·1788 *g* Substanz gaben 0·2028 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{17}O_2N(OCH_3)_2$
OCH_3	14·99	15·02

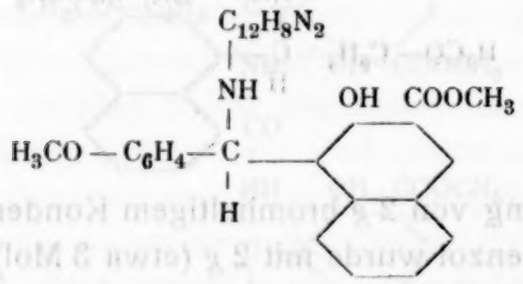
Um den salzsauren 1-Anilinoanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester darzustellen, wurde 1 *g* der eben beschriebenen Substanz in Chloroform gelöst und trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Durch Einengen der Lösung erhält man ein weißes, mikrokrystallinisches Pulver, das unter starker Zersetzung bei 155° schmilzt.

0·3190 *g* Substanz gaben 0·1079 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{24}O_4NCl$
Cl.....	8·36	7·88

1-*p*-Aminoazobenzolanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



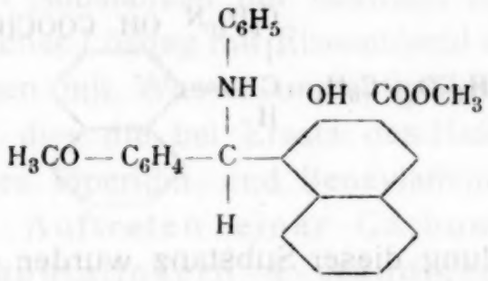
3 *g* chlorhaltiges Kondensationsprodukt wurden in zirka 80 *cm*³ absolutem Benzol gelöst, mit 3·3 *g* (genau 2 Mole) *p*-Aminoazobenzol versetzt und 5 Stunden gekocht; die durch Filtration vom salzsauren Aminoazobenzol getrennte, dunkel gefärbte Lösung wurde eingeengt und das so erhaltene Rohprodukt bis zur Erzielung eines konstanten Schmelzpunktes (194 bis 195°) aus einem Gemenge von Benzol und Lygroin umkrystallisiert. Die orange gefärbte Substanz, kleine mikrokrystallinische Nadeln, löst sich schon in der Kälte leicht in Chloroform, in der Hitze leicht in Essigester, Aceton, Benzol, schwer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Ligroin. Ausbeute: 2·5 *g*. Der Stoff gibt mit Schwefelsäure eine violette, mit Eisenchloridlösung eine braunrote Färbung.

0·1491 *g* bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz gaben 10·6 *cm*³ trockenen Stickstoff ($t = 15°$, $p = 750$ *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{27}O_4N_3$
N	8·31	8·13

1-Benzylaminoanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



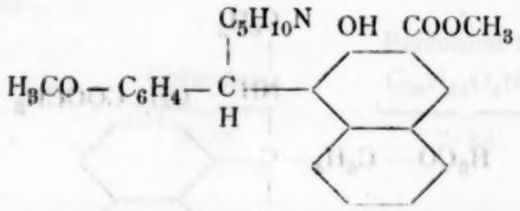
4 *g* chlorhaltiges Kondensationsprodukt wurden in zirka 60 *cm*³ heißem, wasserfreiem Benzol gelöst und mit 3 *g* (etwa 2½ Mole) Benzylamin versetzt. Zur Vollendung der Reaktion wurde kurz gekocht, vom salzsauren Benzylamin abgesaugt und das Filtrat im Vakuumexsikkator über Paraffin eingeengt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in heißem Benzol gelöst und die Lösung unter Zusatz von etwas Ligroin im Vakuum eingeengt. Die durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation erhaltene mikrokrystallinische Substanz war schwach hellgelb gefärbt und schmolz konstant bei 107 bis 108°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Äther, Ligroin, Methylalkohol. Schwefelsäure färbt erst bei gelindem Erwärmen blau, auf Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure schlägt die Farbe über Violett und Rot in Gelb um, eine zehnprozentige Lösung von Schwefelsäure in Eisessig färbt erst beim Kochen schwach blau, Perchlorsäure erst in der Hitze schwach violett, Salpetersäure in der Kälte gar nicht, Zinntetrachlorid färbt die benzolische Lösung der Substanz nur gelb. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Stoffes zuerst grün, die Farbe geht aber bald in ein rotstichiges Violett über, beim Verdünnen mit Wasser erscheint das Grün wieder, ohne daß eine Trübung auftritt. Ausbeute an Rohprodukt 2 *g*.

0·0819 *g* Substanz gaben 0·0862 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{19}O_2N(OCH_3)_2$
OCH_3	13·91	14·49

1-Piperidinoanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3-.



Zur Darstellung dieser Substanz wurden 4 *g* chlorhaltiges Kondensationsprodukt in 80 cm^3 heißem absolutem Benzol gelöst, 2 *g* (zirka 2 Mole) über Kaliumhydroxyd destilliertes Piperidin zugesetzt und die Lösung zur Vollendung der unter den gewöhnlichen Erscheinungen eintretenden Reaktion 3 Stunden gekocht. Die vom salzsauren Piperidin durch Absaugen befreite Lösung wurde eingeengt und das Reaktionsprodukt mit Ligroin gefällt. Zur Reinigung wurde die Substanz in heißem Benzol gelöst und mit Ligroin ausgefällt, wobei sich ein schwach gelb gefärbtes, konstant bei 166 bis 167° schmelzendes Pulver ausscheidet, das sich ziemlich leicht in Benzol und Essigester, leicht in Aceton und Chloroform, schwer dagegen in Ligroin, Äther, Methyl- und Äthylalkohol löst. Unter dem Mikroskop sieht man große, längliche Tafeln. Ausbeute an reiner Substanz 3 *g*.

0·3108 *g* Substanz gaben 10·2 cm^3 trockenen Stickstoff ($t = 20°$, $p = 755\,mm$).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{27}O_4N$
N	3·80	3·46

Die Substanz färbt konzentrierte Schwefelsäure selbst beim Kochen nur gelb, Perchlorsäure und Salpetersäure geben

keine Färbung und Zinntetrachlorid in benzolischer Lösung nur eine gelbe Farbe; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dagegen sehr intensiv violett, auf Zusatz von Wasser tritt keine Trübung ein.

Die als Anzeichen für das Auftreten einer Carboniumvalenz anzusehenden Farbenreaktionen[1] mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Zinntetrachlorid treten, wie am ausgesprochensten das Verhalten des eben beschriebenen Stoffes zeigt, bei jenen Substanzen nur schwach oder gar nicht auf, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die stärksten und gegen Verdünnen mit Wasser unempfindlichsten Färbungen geben; es sind dies die bei Ersatz des Halogens durch die Iminogruppe, den Piperidin- und Benzylaminrest gewonnenen Produkte. Das Auftreten einer Carboniumvalenz an dem zum Naphtalinkern α-ständigen Kohlenstoffatom scheint also im Naphtalinkern von einer Verschiebung des Keto-Enolgleichgewichtes gegen die Ketoform hin begleitet zu sein.

Die durch die Farbenreaktionen nahegelegte Analogie mit der Reihe des Triphenylmethylchlorids zeigt sich auch darin, daß die an Stelle des Halogens eingeführten Gruppen nur locker gebunden sind.

Leichte Verdrängbarkeit einiger anstatt des Halogens eingeführter Substituenten.

0·1 *g* des Hydroxylderivates (Schmp. 129 bis 130°) wurden in Methylalkohol gelöst und 3 Viertelstunden gekocht. Die beim Erkalten ausfallenden Krystalle schmelzen bei 177 bis 179° (Mischprobe mit Oxymethylderivat 178 bis 179°). Es ist also die Hydroxylgruppe durch Erwärmen mit Methylalkohol ohne jeden Säurezusatz verätherт worden.[2]

[1] Auch unsubstituierte α-Naphtylcarbinole geben mit konzentrierter Schwefelsäure starke Färbungen. Acree B., *37*, 625 (1904).

[2] Triphenylcarbinol läßt sich sehr leicht verätherт. Herzig und Wengraf, Monatshefte für Chemie, *22*, 604 (1901).

0·2 *g* des symmetrischen Äthers (Schmp. 202 bis 204°) wurden in absolutem Benzol gelöst und kurze Zeit Chlorwasserstoff eingeleitet. Die nach dem Abdunsten des Benzols zurückbleibende Substanz schmolz bei 167 bis 169° (Mischprobe mit chlorhaltigem Kondensationsprodukt 168 bis 170°) und gab mit geschmolzenem Phenol eine blaue Färbung. Es ist also der Äther unter Bildung des chlorhaltigen Kondensationsproduktes aufgespalten worden.

0·3 *g* Methoxylprodukt (Schmp. 176 bis 177°) wurden wie oben in Benzollösung der Einwirkung von Chlorwasserstoff ausgesetzt. Die hierbei erhaltene Substanz schmolz bei 167 bis 169° (Mischprobe mit reiner chlorhaltiger Substanz 169 bis 171°, mit reinem Methoxylderivat 153 bis 156°). Hiernach wäre also die Methoxylgruppe durch Chlor verdrängt worden.[1] Schon bei 24stündigem Stehen des Methoxylderivates mit konzentrierter Salzsäure fällt der Schmelzpunkt von 177° auf 160°.

0·2 *g* Anilinderivat (Schmp. 191 bis 192°) wurden in wenig heißem Benzol gelöst, 10 cm^3 99prozentiger Methylalkohol zugesetzt und die Lösung $9^1/_2$ Stunden gekocht. Das durch starkes Einengen der Flüssigkeit erhaltene Produkt schmolz bei 167 bis 170°. Ein Gemenge von reinem Anilin- und reinem Methoxylderivat schmilzt bei 167 bis 173°. Da bei den sehr ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Stoffe eine Trennung sehr erschwert schien, wurde mit dem erhaltenen Rohprodukt eine Methoxylbestimmung vorgenommen.

0·0872 *g* bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz gaben 0·1439 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{17}O_2N(OCH_3)_2$	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2(OCH_3)_3$
OCH_3	21·80	15·02	26·43

[1] Ein analoges Verhalten zeigen der Triphenylreihe nahestehende Substanzen. Vgl. z. B. F. Straus, Annalen, *374*, 43 (1910).

Hiernach hätten sich durch bloßes Kochen mit Methylalkohol von 100 Teilen des Anilinderivates 63 Teile zum Methoxylderivat umgesetzt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Untersuchung ausgeführt wurde, für seine Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Kondensation von 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester mit *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd

von

Josef Seib.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

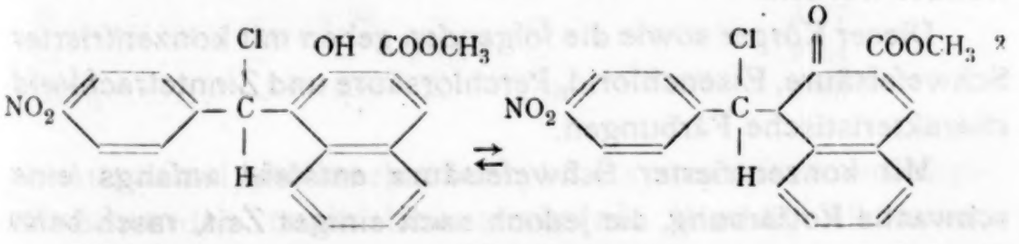
(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1913.)

Im Anschluß an ähnliche Arbeiten[1] hat mich Herr Prof. Guido Goldschmiedt veranlaßt, das Studium der Kondensation des Esters der 2,3-Oxynaphtoesäure mit Nitrobenzaldehyden aufzunehmen.

Bei dieser Arbeit hatte ich zwei Ziele vor Augen, erstens den Einfluß der Nitrogruppe, sei sie nun in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung, auf die Labilität des α-ständigen Chlor- oder Bromatoms des bei den Kondensationen zu erwartenden Produktes und zweitens Umsetzungen des Halogens zu studieren.

Meinen hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Guido Goldschmiedt bitte ich, für die Förderung, die er mir und meiner Arbeit angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank entgegenzunehmen.

1-Paranitro-chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



[2]

Molekulare Mengen *p*-Nitrobenzaldehyd und 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester werden mit der zur Lösung des

[1] Friedl, Monatshefte für Chemie, *31*, 923 (1910).

[2] Auch die nachfolgend beschriebenen Substanzen stellen ein Gleichgewicht der Enol- und der Ketoform dar. Mit Rücksicht auf die Raumersparnis wird jedoch nur eine Formel wiedergegeben.

Esters nötigen Menge absolutem Benzol oder Äther versetzt und in die Lösung wird unter Eiskühlung trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf läßt man 24 bis 48 Stunden im Eisschrank stehen, während welcher Zeit die Lösung fast ganz zu einem hellgelben Krystallbrei erstarrt, welcher sich als Kondensationsprodukt von vorstehender Struktur erweist.

Die Krystalle werden scharf abgesaugt, mit absolutem kalten Benzol nachgewaschen und schmelzen bei 200°. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 45 bis 50% der Theorie. Sie ist jedoch wesentlich von der Reaktionsdauer abhängig. So erhielt ich eine quantitative Ausbeute, als ich die Lösung nach dem Kondensieren mit Salzsäure 4 bis 5 Wochen im Eiskasten stehen ließ.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Benzol ist die Substanz analysenrein und besitzt den Schmelzpunkt 227 bis 228·5°.

Sie krystallisiert in hellgelben, glitzernden, an den Enden oft abgerundeten Prismen; manchmal sind die frisch dargestellten Krystalle blaßviolett, besonders wo sie als Ausgangsmaterial bei einer Reaktion unverändert zurückgewonnen werden, doch nehmen sie nach einiger Zeit die gewöhnliche Farbe wieder an. Sie sind halogenhaltig.

In den meisten organischen Lösungsmitteln sind sie schwer löslich. Das α-ständige Chloratom reagiert wie bei den analogen Verbindungen[1] mit Hydroxylgruppen, daher dürfen zum Lösen und Umkrystallisieren nur hydroxylfreie Lösungsmittel verwendet werden.

Dieser Körper sowie die folgenden geben mit konzentrierter Schwefelsäure, Eisenchlorid, Perchlorsäure und Zinntetrachlorid charakteristische Färbungen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht anfangs eine schwache Rotfärbung, die jedoch nach einiger Zeit, rasch beim Erwärmen kirschrot wird. Gibt man zu dieser roten Lösung eine Spur konzentrierter Salpetersäure, so schlägt die Farbe in Smaragdgrün um, welches jedoch nach einiger Zeit mißfarben wird. 10 Prozent Schwefelsäure enthaltender Eisessig ruft keine

[1] Friedl, Monatshefte für Chemie, *31*, 923 (1910).

Färbung hervor. Mit Perchlorsäure bleibt das Produkt zunächst ungefärbt, löst sich aber langsam mit schwach rosaroter Farbe auf. Beim Erwärmen tritt dieselbe intensive Kirschrotfärbung auf wie mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Substanz wird von Zinntetrachlorid rot gefärbt und geht langsam in Lösung. Mit Eisenchlorid[1] wird die Lösung selbst nach längerem Stehen nur schwach grün gefärbt. Auch durch Erwärmen wird die Farbe nur unwesentlich verstärkt.

Als Eigenschaft dieses Produktes und der meisten folgenden wäre noch zu erwähnen, daß sie, wiewohl sie im festen Zustand meist zart gelb gefärbt sind, intensive gelbe Lösungen geben, eine Erscheinung, die mit der Verschiebung des Gleichgewichtes gegen die Ketoform ihre Erklärung finden dürfte.

Die Elementaranalyse der zur Konstanz getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·1823 *g* Substanz gaben 0·4110 *g* CO_2 und 0·0590 *g* H_2O.
II. 0·2759 *g* Substanz gaben 9·7 *cm*³ N bei 22° und 743 *mm*.
III. 0·2208 *g* Substanz gaben 0·0861 *g* AgCl.
IV. 0·2205 *g* Substanz gaben 0·1389 *g* AgJ.[2]

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4NCl(OCH_3)$
	I	II	III	IV	
C	61·49	—	—	—	61·35
H	3·65	—	—	—	3·80
N	—	3·98	—	—	3·77
Cl	—	—	9·65	—	9·54
OCH_3	—	—	—	8·32	8·35

Aus dem 1, *p*-Nitrochlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 wurden durch Umsetzung mit Wasser, Alkoholen, Phenolen und Aminen die folgenden Derivate gewonnen:

[1] Die Eisenchloridreaktionen wurden alle in methylalkoholischer Lösung vorgenommen.

[2] Alle Methoxylbestimmungen wurden zur Vermeidung von Verharzung mit Zusatz von Phenol ausgeführt (Fr. Weishut, Monatshefte für Chemie, *33*, 821 [1912]).

1, *p*-Nitro-hydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

4·5 *g* Chlorkondensationsprodukt wurden in Benzol gelöst und mit 50 *cm*³ Wasser gekocht. Darauf wurde die Benzolschichte vom Wasser getrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und etwas eingeengt. Die ausfallende Substanz enthielt aber noch unverändertes chlorhaltiges Ausgangsmaterial.

Sie wurde daher mit 250 *cm*³ Aceton[1] und 100 *cm*³ Wasser 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Engt man nun diese Lösung ein, so fallen stark gelb gefärbte Krystalle aus, welche keine Halogenreaktion mehr geben. Die Ausbeute beträgt 3 *g*. Schmelzpunkt 183 bis 189°. Der Körper muß zur weiteren Reinigung noch dreimal aus Benzol umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei 188 bis 190°. Er ist zitronengelb gefärbt und krystallisiert in strahlenförmig angeordneten Prismen. In Aceton, Benzol, Alkohol und Äther ist er schwer löslich.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit dunkelroter Farbe gelöst, während zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig keinerlei Färbung hervorruft. Perchlorsäure färbt die Substanz rot an und löst sie allmählich mit gleicher Farbe. Beim Erwärmen erhält man sofort eine dunkle kirschrote Lösung. Mit Zinntetrachlorid gibt er keine Färbung. Löst man den Körper in Alkohol und gibt Eisenchlorid hinzu, so bekommt man Grünfärbung.

I. 0·1609 *g* Substanz gaben 0·3826 *g* CO_2 und 0·0636 *g* H_2O.

II. 0·3447 *g* Substanz gaben 0·2266 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{11}O_5N(OCH_3)$
	I	II	
C.....	64·85	—	64·57
H.....	4·42	—	4·25
OCH_3	—	8·69	8·78

[1] Das Aceton muß vollkommen frei sein von Methylalkohol.

1, *p*-Nitroacetoxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

Zur Acetylierung wurden 2·5 *g* des eben beschriebenen Hydroxylproduktes mit 50 *g* Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht. Die Flüssigkeit blieb gelb gefärbt und wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Nach stattgefundener Lösung des überschüssigen Anhydrids bleibt das Reaktionsprodukt krystallinisch zurück. Es stellt ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver dar, das als Rohprodukt bei 155 bis 160° schmilzt.

Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol bleibt der Schmelzpunkt bei 185 bis 187·5° konstant. Die so erhaltenen Krystalle sind kurze Prismen mit Domenflächen. Die Ausbeute stellt sich auf 2 *g*.

In Benzol und Chloroform ist der Körper leicht, in Ligroin und Petroläther aber schwer löslich.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird er leicht unter Dunkelrotfärbung gelöst. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig bewirkt keine Färbung. Nur langsam und schwach rot wird er von Perchlorsäure gefärbt. Ziemlich rot wird er von Zinntetrachlorid, jedoch geht nichts in Lösung. Mit Eisenchlorid tritt nur allmählich eine schwache Grünfärbung auf, die beim Erwärmen aber rasch dunkler wird.

I. 0·1579 *g* Substanz gaben 0·1579 *g* CO_2 und 0·0621 *g* H_2O.
II. 0·1787 *g* Substanz gaben 0·1073 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6N(OCH_3)$
	I	II	
C	63·48	—	63·78
H	4·40	—	4·33
N	—	7·93	7·85

1, *p*-Nitro-oxymethylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

Um das Halogen durch Oxymethyl zu ersetzen, wird das Chlorkondensationsprodukt (2 *g*) in absolut benzolischer Lösung

mit einigen Kubikzentimetern absolutem Methylalkohol versetzt und 1 Stunde gekocht. Die ursprüngliche gelbe Lösung wird fast farblos und reagiert stark sauer. Die Hauptmenge des Benzols wird abdestilliert und dann Methylalkohol zugegeben bis zur bleibenden Trübung.

Beim Abkühlen tritt eine reiche Abscheidung von feinen, sehr hellgelben Prismen ein, welche halogenfrei sind. Schmelzpunkt 148 bis 149·5°. Ausbeute 1 *g*. Nach zweimaligem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 149 bis 150°.

Die Substanz ist in Benzol und Äther leicht, in Methylalkohol sehr schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie sofort zu einer dunklen, kirschroten Lösung, während zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig keine Erscheinung auslöst. Perchlorsäure aber bringt denselben Farbenton hervor wie konzentrierte Schwefelsäure. Mit Zinntetrachlorid wird die Substanz zwar sofort dunkelrot, es geht jedoch sehr wenig in Lösung, so daß die Flüssigkeit nur schwach rosa gefärbt wird. Eisenchlorid liefert sofort eine smaragdgrüne Färbung, die beim Erwärmen allmählich dunkler wird.

I. 0·2359 *g* Substanz gaben 8·2 *cm³* N bei 23° und 744 *mm*.
II. 0·1554 *g* Substanz gaben 0·1985 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4N(OCH_3)_2$
	I	II	
N	3·92	—	3·81
OCH_3	—	16·88	16·90

1, *p*-Nitro-oxyäthylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

Dieser Körper wurde auf die gleiche Weise wie das vorhergehende Methoxylderivat darzustellen versucht, jedoch trotz zweistündigem Kochen wurde das chlorhaltige Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Daher nahm ich das nächstemal zur absoluten Benzollösung, die 2 *g* Chlorkondensationsprodukt enthielt, 30 *g*

absoluten Äthylalkohol und kochte 3 Stunden am Rückflußkühler.

Nach dem Erkalten fielen zirka 1·5 *g* hellgelbe Krystalle aus, welche stark halogenhaltig waren und einen Schmelzpunkt von 224 bis 265° zeigten. Krystallisiert man diese Substanz um, so zeigt ihr Schmelzpunkt von 227 bis 228·5° und die Methoxylzahl, daß keine wesentliche Umsetzung stattgefunden.

Eine Methoxylbestimmung dieses Körpers lieferte folgende Zahlen:

0·2240 *g* Substanz gaben 0·1404 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4NCl(OCH_3)$	Berechnet für $C_{18}H_{11}ON(OCH_3)(OC_2H_5)$
OCH_3	8·28	8·35	19·96

In den letzten Mutterlaugen wurde eine sehr geringe Menge einer halogenfreien Substanz gefunden, die jedoch durch Öl stark verunreinigt war und deshalb nicht rein erhalten werden konnte.

Um die Bedingungen für die Reaktion noch günstiger zu gestalten, setzte ich zu 100 cm^3 absolutem Äthylalkohol 3 *g* Chlorkondensationsprodukt zu und erhielt die Lösung 8 Stunden im Sieden. Nach dieser Zeit ist die Lösung fast farblos und reagiert stark sauer. Sie wurde dann etwas eingedunstet, worauf das Äthoxylprodukt in länglichen, gelblichen Tafeln mit rechtwinkeliger Begrenzung ausfiel. Es ist halogenfrei und schmilzt von 116 bis 117°. Es wurde in einer Menge von 2 *g* erhalten.

Diese Substanz löst sich leicht in Chloroform, heißem Benzol, Ligroin und Petroläther, schwerer in Alkohol. Trotz zweimaligen Umkrystallisierens aus Benzol und Äthylalkohol bleibt der Schmelzpunkt unverändert bei 116 bis 117° bei raschem Erhitzen.

Die Substanz gibt dieselben Färbungen wie das Methoxylderivat, mit konzentrierter Schwefelsäure intensives Rot, mit Eisenchlorid grüne Färbung. Von Zinntetrachlorid wird nur die Substanz rot gefärbt, die Lösung bleibt jedoch fast farblos.

0·1693 *g* Substanz gaben 0·2009 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4N(OCH_3)(OC_2H_5)$
$OCH_3+OC_2H_5$....	20·04	19·96

1, *p*-Nitro-oxyphenylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

Hier wurden zunächst 4 *g* Chlorkondensationsprodukt in absolutem Benzol gelöst und dazu die berechnete molekulare Menge Phenol (welches in absolutes Benzol eingewogen wurde) gegeben und dieses Gemisch 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es fiel aber nach dem Erkalten fast unverändertes Ausgangsmaterial aus, welches den Schmelzpunkt 220° zeigte. Daher wurde die Lösung noch weitere 17 Stunden im Sieden erhalten. Auch jetzt erwies sich die ausfallende Substanz noch als stark halogenhaltig und schmolz erst bei 218°.

Um doch Umsetzung herbeizuführen, wurde in die Lösung die berechnete Menge Natriumdraht eingetragen und der Draht zeitweise zerdrückt, um neue reaktionsfähige Oberflächen zu schaffen. Nach einstündigem Kochen, während welchem sich die Lösung dunkelbraun färbte, wurde filtriert und auf die Hälfte des Volumens eingeengt. Aus der erkalteten Flüssigkeit erhält man halogenfreie, fast weiße Krystallnadeln, welche von 175 bis 177·5° schmelzen. Von diesem Körper wurden 2·7 *g* gewonnen.

In heißem Benzol ist er leicht, in kaltem schwer löslich, weiter ist er löslich in Alkohol, weniger in Äther, sehr schwer in Petroläther.

Diese Substanz liefert andere Färbungen als die bisher besprochenen. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe auf, die auch beim Erwärmen nicht dunkler wird. Gibt man zu dieser Lösung eine Spur konzentrierter Salpetersäure, so wird sie rot. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig ruft keinerlei Färbung hervor. In Perchlorsäure löst sie sich langsam, beim Erwärmen rascher mit weingelber

Farbe auf. Gibt man Zinntetrachlorid zur Substanz, so wird diese dunkelrot, die Lösung aber nur schwach rosa gefärbt. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung.

Sie wurde dreimal aus Benzol umkrystallisiert und schmilzt dann von 181 bis 181·5° konstant. Diese Verbindung enthält ungefähr $^3/_2$ Mole Krystallbenzol.

0·8478 *g* lufttrockene Substanz wurden bei 100° getrocknet und verloren dabei 0·1773 *g* Benzol.

Die Elementaranalyse des getrockneten Präparates ergab folgende Werte:

I. 0·1485 *g* Substanz gaben 0·3821 *g* CO_2 und 0·0622 *g* H_2O.

II. 0·2796 *g* Substanz gaben 0·1550 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{16}O_5N(OCH_3)$
	I	II	
C	70·17	—	69·90
H	4·69	—	4·47
OCH_3	—	7·33	7·23

1, *p*-Nitro-*p*-oxytolylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

Diese Substanz wollte ich durch Einwirkung molekularer Mengen von *p*-Kresol und Chlorkondensationsprodukt in absolut benzolischer Lösung erhalten. Nach fünfstündigem Kochen erweisen sich die aus dieser Lösung ausgeschiedenen Krystalle halogenhaltig und schmelzen bei 220°.

Erneuertes Kochen und Zusatz von überschüssigem *p*-Kresol ändert an diesem Resultat nichts.

Erst als ich die auf das Chlor berechnete Menge Natriumdraht zusetzte und 2 Stunden die Lösung im Sieden erhielt, trat vollständiger Umsatz ein. Es wird dann filtriert und das Filtrat stark eingeengt. Nach längerem Stehen fallen hellgelbe, halogenfreie Krystallnadeln aus, welche bei 162 bis 166° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1·7 *g*, wenn 4 *g* Chlorkondensationsprodukt verwendet wurden.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther. Nach viermaliger Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther liegt der Schmelzpunkt bei 180 bis 180·5°. Sie besteht aus feinen, strahlig angeordneten Nadeln.

Dieser Körper gibt nur schwache Farbenreaktionen; so erhält man mit konzentrierter Schwefelsäure und Perchlorsäure nur eine zarte Rosafärbung. Sie entsteht auch mit Zinntetrachlorid, wobei jedoch die Substanz selbst tief karminrot wird. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig bewirkt keine Reaktion. Mit Eisenchlorid entsteht eine schwache Grünfärbung, die aber erst nach einiger Zeit beim Erwärmen erscheint.

I. 6·05 *mg* Substanz gaben 15·64 *mg* CO_2 und 2·50 *mg* H_2O.[1]
II. 0·1723 *g* Substanz gaben 0·0922 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{18}O_5N(OCH_3)$
	I	II	
C	70·50	—	70·40
H	4·63	—	4·78
OCH_3	—	7·24	7·00

1, *p*-Nitro-(1-methyl-4-methoäthyl-3-oxyphenyl)benzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

4 *g* Chlorkondensationsprodukt und 1·8 *g* Thymol wurden in 150 cm^3 absolutem Benzol 8 Stunden gekocht. Die ausfallenden Krystalle sind stark halogenhaltig und schmelzen von 215 bis 220°. Es wurde nochmals 8 Stunden im Sieden erhalten, ohne daß Umsetzung erfolgt wäre.

Auch hier wurde die berechnete Menge Natrium dazugegeben und das Reaktionsgemisch 1 Stunde im Sieden erhalten. Im Verlauf der Umsetzung wird die Lösung trüb und färbt sich braun. Nach dem Filtrieren fallen noch vor dem Ein-

[1] Diese Analyse nach Pregl's Mikromethode verdanke ich Herrn Karl Drechsler.

engen gelbe Krystallnadeln aus, welche halogenfrei sind. Mit Alkohol und Äther gewaschen zeigen sie den Schmelzpunkt von 204 bis 206°. Ausbeute 1·5 *g*.

Aus der Mutterlauge gewann ich nach starkem Eindunsten und Zusatz von Methylalkohol noch 1·5 *g* etwas unreinere Substanz, die bei 200 bis 202° unscharf schmolz.

Die Substanz ist in Äther, Benzol und Chloroform in der Hitze gut löslich, schwer in Alkohol und Petroläther. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol wird die Substanz analysenrein in Form von gelblichen, mikroskopischen, kurzen Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 208 bis 209°.

Dieses Derivat färbt konzentrierte Schwefelsäure anfangs hellgelb, dann schwach rotgelb, auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure erhält man beim Erwärmen eine bald verschwindende Grünfärbung. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig und Perchlorsäure geben keine Reaktion. Mit Zinntetrachlorid färbt sich die Substanz langsam rot und die Lösung wird schwach rosa. Mit Eisenchlorid bleibt die Lösung unverändert, erst nach längerem Erwärmen erhält man eine schwach orange Färbung.

I. 0·2116 *g* Substanz gaben 0·5557 *g* CO_2 und 0·0100 *g* H_2O.
II. 0·1927 *g* Substanz gaben 0·0936 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{24}O_5N(OCH_3)$
	I	II	
C	71·62	—	71·72
H	5·28	—	5·61
OCH_3	—	6·42	6·39

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen geht hervor, daß verschiedene Hydroxylderivate ungleich leicht auf die Halogenverbindung einwirken. Während Methylalkohol schnell reagiert, wirken Äthylalkohol und Wasser schon träge und auch nur dann, wenn man einen großen Überschuß verwendet. Phenole reagieren mit kaum merklicher Geschwindigkeit und es mußten daher Phenolate angewendet werden, um die erwarteten Verbindungen zu erhalten.

Es stellt sich zwischen der Hydroxylverbindung und dem Chlorkondensationsprodukt ein Gleichgewicht ein und ich erhielt im ersten Falle, wie später noch genau gezeigt werden soll,[1] durch Schütteln der benzolischen Lösung des Chlorkondensationsproduktes mit viel Wasser das Hydroxylderivat, im zweiten Falle bekam ich durch Einleiten von Salzsäure in die absolut benzolische Lösung des Hydroxylproduktes fast reines Chlorkondensationsprodukt zurück.

Es wurde versucht, Harnstoff an Stelle des Halogens einzuführen.

Das Chlorkondensationsprodukt wurde mit Harnstoff sowohl in absolutem Benzol wie in absolutem Aceton tagelang gekocht, jedoch immer wieder das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

1, *p*-Nitro-anilidobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

Diesen Körper erhält man durch Einwirkung von sorgfältig gereinigtem Anilin auf die Lösung des Chlorkondensationsproduktes in absolutem Benzol. Man verwendet etwas mehr als zwei Mole Anilin. Sofort nach dem Eingießen desselben in die gelbe Lösung fällt weißes Anilinchlorhydrat aus, gleichzeitig wird die Flüssigkeit auf kurze Zeit schwach orangerot gefärbt. Zur vollständigen Umsetzung wird noch etwa $1^1/_2$ Stunden erwärmt. Die gelbe Lösung wird dann filtriert und der Niederschlag mit heißem Benzol nachgewaschen.

Nach dem Einengen des Filtrates fällt fast quantitativ das Anilinderivat als zitronengelber Körper aus, der vollkommen halogenfrei ist; er schmilzt unscharf bei 198 bis 200°. In heißem Benzol und Äther ist er gut löslich, schwer in Alkohol, Petroläther und Ligroin. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol bleibt der Schmelzpunkt beim raschen Erhitzen bei 197·5 bis 198°. Er bildet schöne, glänzende, zitronengelbe Krystalle, die unter der Lupe als rhombische oder

[1] Siehe Bestimmung der Abspaltungsgeschwindigkeit.

sechseckige Tafeln erscheinen und $^2/_3$ Mole Krystallbenzol enthalten.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·1741 *g* Substanz gaben 0·4618 *g* CO_2 und 0·0774 *g* H_2O.
II. 0·1863 *g* Substanz gaben 9·3 *cm*³ N bei 13° und 753 *mm*.
III. 0·2124 *g* Substanz gaben 0·0997 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{24}H_{17}O_4N(OCH_3)+^2/_3C_6H_6$
	I	II	III	
C	72·34	—	—	72·47
H	4·98	—	—	5·04
N	—	5·83	—	5·83
OCH_3	—	—	6·20	6·46

Wird diese lufttrockene Substanz bei 120° getrocknet, so verliert sie ihr Krystallbenzol. Dabei verwittern die Krystalle und nehmen eine reingelbe Farbe an. Sie schmelzen unscharf bei 199 bis 201°.

0·5115 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·0503 *g* Benzol ab.
Berechnet sind für $^2/_3$ Mole 0·0550 *g* Benzol.

Die Elementaranalyse der zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung lieferte folgende Werte:

I. 0·2322 *g* Substanz gaben 0·5998 *g* CO_2 und 0·0991 *g* H_2O.
II. 0·1647 *g* Substanz gaben 9·4 *cm*³ N bei 16° und 751 *mm*.
III. 0·2906 *g* Substanz gaben 0·1566 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{24}H_{17}O_4N_2(OCH_3)$
	I	II	III	
C	70·15	—	—	70·06
H	4·76	—	—	4·71
N	—	6·66	—	6·54
OCH_3	—	—	7·12	7·25

Zu erwähnen wären noch die Färbungen, die auch hier Eigentümlichkeiten aufweisen. So wird das Produkt von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe schwer gelöst. Gibt man eine Spur konzentrierter Salpetersäure zu, so wird die Lösung allmählich intensiv grün. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig und Zinntetrachlorid rufen keinerlei Erscheinung hervor. Perchlorsäure wird in der Kälte zart rosenrot gefärbt, in der Hitze ziemlich dunkelrot. Eisenchlorid gibt keine Reaktion, nur wird die Farbe der gelben Lösung etwas vertieft.

1, *p*-Nitro-anilidobenzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterchlorhydrat.

Zur Salzbildung wurde die Anilidoverbindung in absolutem Benzol gelöst und trockene Salzsäure eingeleitet. Nach einigen Minuten wird die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit farblos und es fallen kleine, weiße Kryställchen aus. Das Einleiten wird nun unterbrochen und die Lösung einige Zeit gut verkorkt der Krystallisation überlassen. Dann werden die Krystalle scharf abgesaugt und mehrmals mit trockenem Äther nachgewaschen.

Das Salz ist farblos. Es besteht aus bei starker Vergrößerung erkennbaren Nädelchen. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 168 bis 171°. Durch Wasser wird es leicht hydrolisiert.

0·2359 *g* Substanz gaben 0·0696 *g* Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{20}O_5N_2Cl$
Cl	7·30	7·62

1, *p*-Nitro-aminoazophenylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

Auf analoge Art verläuft die Einwirkung von Aminoazobenzol in doppelter molekularer Menge auf das Chlorkondensationsprodukt. Hier wird auch am besten absolutes Benzol als

Lösungsmittel angewendet. Die Lösung wird gleich beim Eintreten der Reaktion dunkelrot und bleibt es. Anfangs ist nur eine kleine Trübung von ausgeschiedenem violettem Chlorhydrat bemerkbar, die sich jedoch während des einstündigen Kochens vermehrt. Die dunkle Lösung wird dann filtriert und das Filtrat stark eingedunstet, worauf eine reichliche Abscheidung von kleinen verfilzten Krystallnädelchen eintritt.

Da die Kryställchen noch violettes Aminoazobenzolchlorhydrat enthalten, werden sie einige Zeit mit kaltem Wasser digeriert. Abgesaugt sind sie dann dunkelchromgelb und halogenfrei. Schmelzpunkt 146 bis 156°. Ausbeute 2·7 *g* bei 3 *g* Ausgangsmaterial.

Der Körper ist in Benzol leicht löslich, schwerer in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther. Er ist sehr empfindlich, besonders gegen Alkohol, und mußte deshalb sechsmal aus einer Mischung von Benzol und Petroläther umkrystallisiert werden. Erst dann bleibt der Schmelzpunkt von 154 bis 156° konstant. Das mikroskopische Bild zeigt schöne, lange, verfilzte Nadeln.

Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt ein tiefes Rotbraun, auf welches Salpetersäure keinen Einfluß hat. Auch zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig gibt noch eine Rotfärbung. Eine dunkelbraune Lösung erhält man auch mit Perchlorsäure, während auffallenderweise Zinntetrachlorid keine gefärbte Lösung bildet und die feste Substanz nur schwach anfärbt. Mit Eisenchlorid wird die Flüssigkeit orangerot und beim Erwärmen ziemlich dunkel.

I. 0·1820 *g* Substanz gaben 16·6 *cm*³ N bei 24° und 746 *mm*.

II. 0·2395 *g* Substanz gaben 0·0974 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{30}H_{21}O_4N_4(OCH_3)$
N	10·32	—	10·52
OCH_3	—	5·37	5·83

1, *p*-Nitro-benzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethyl-ester-3.

Weitaus schneller und schöner als das Aminoazobenzol reagiert Benzylamin in doppeltmolekularer Menge mit dem Chlorkondensationsprodukt. Man löst dieses zunächst in absolutem Benzol in der Hitze und gibt die berechnete Menge Benzylamin zur heißen Lösung. Die Lösung trübt sich und wird orangefarbig, gleich darauf wieder gelb, ein Farbenspiel, welches man bei allen Umsetzungen mit Aminen, wenn auch mit verschiedener Intensität, beobachten kann. Es wird dann noch einige Zeit erwärmt und darauf filtriert. Engt man nun das Filtrat ein und setzt Alkohol zu, so fallen in der Kälte feine, seidenglänzende, fast weiße Nädelchen aus, welche halogenfrei sind. Die Ausbeute beträgt 3 *g*, wenn 3 *g* Chlorkondensationsprodukt zur Reaktion verwendet werden. Das rohe Produkt schmilzt ziemlich schön von 153 bis 155°.

In Benzol ist es leicht, in Petroläther schwerer, in Alkohol aber schwer löslich. Es wurde zweimal umkrystallisiert durch Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt dann bei 152 bis 153°; sie erscheint unter dem Mikroskop als lange, sehr feine Nadeln.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich kaum in der Kälte, beim Erwärmen erhält man aber eine kirschrote Lösung. Salpetersäure bewirkt nur einen Farbenumschlag in ein schwaches Grün. Perchlorsäure, zehnprozentige Schwefelsäure und Zinntetrachlorid verhalten sich gänzlich neutral. Charakteristisch ist jedoch die Eisenchloridreaktion. Eisenchlorid ruft nämlich eine sehr dunkle olivengrüne Färbung hervor, nach kurzer Zeit kommt ein roter Ton dazu, so daß eine braune Lösung schließlich resultiert.

I. 0·1972 *g* Substanz gaben 10·65 cm^3 N bei 25° und 750 *mm*.
II. 0·2695 *g* Substanz gaben 0·1370 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{25}H_{19}O_4N_2(OCH_3)$
N	6·11	—	6·33
OCH_3	—	6·72	7·02

1, *p*-Nitro-piperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

Für diesen Versuch wurden 4 *g* Chlorkondensationsprodukt in absolutem Benzol gelöst, die doppeltmolekulare Menge (2·2 *g*) Piperidin zugegeben. Es fällt sofort salzsaures Piperidin aus. Das Reaktionsgemisch wurde zur Vervollständigung der Umsetzung noch 3 Stunden im Sieden erhalten, dann filtriert. Aus der eingeengten goldgelben Lösung fiel erst auf Zusatz von Petroläther ein gelber, halogenfreier Körper aus, der nur schwer zur Krystallisation gebracht werden konnte. Er wurde mit Äther gewaschen und schmilzt unscharf bei 173 bis 176°. Die Ausbeute beträgt 3·7 *g*.

In Benzol ist die Substanz gut löslich, weniger gut in Äther, sehr schwer in Petroläther. Sie krystallisiert in rhombischen Blättchen. Zur weiteren Reinigung wurde dreimal aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert und der Schmelzpunkt schließlich scharf bei 176·5 bis 177° beobachtet.

Auch dieses Präparat nimmt wie der Benzylaminkörper eine exzeptionelle Stellung in den Farbreaktionen ein. Konzentrierte Schwefelsäure und Perchlorsäure werden nur schwach gelb gefärbt. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig und Zinntetrachlorid bleiben unverändert. Die Lösung der Substanz in Methylalkohol wird auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid zuerst grün, dann braun und nach einiger Zeit sehr dunkel blauviolett.

I. 0·2432 *g* Substanz gaben 13·6 *cm*³ N bei 12° und 751 *mm*.
II. 0·2471 *g* Substanz gaben 0·1370 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{21}O_4N_2(OCH_3)$
	I	II	
N	6·63	—	6·66
OCH_3	—	7·33	7·38

1, *p*-Nitrobenzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylester-pyridiniumchlorid.

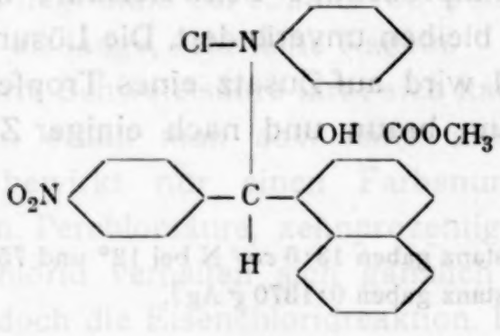
Das Chlorkondensationsprodukt wurde in absolut benzolischer Lösung mit der molekularen Menge Pyridin gekocht.

Man bekommt bei dieser Operation im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Wird es aber mit der zwei- bis dreifachen molekularen Menge Pyridin zirka 5 Stunden erhitzt, so scheiden sich nach dem Erkalten hellgelbe prismatische Täfelchen aus, welche halogenhaltig sind, sich in Wasser aber sehr leicht und vollständig zu einer intensiv gelben Flüssigkeit lösen und die bei 110° schmelzen.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Die wässerige Lösung trübt sich bald; gleichzeitig tritt der Geruch nach Pyridin auf.

Die Substanz ist hygroskopisch und verschmiert sich leicht. Beim Drücken mit einem Glasstab wird sie zu einer glasigen Masse. Da beim Versuch, sie aus absolutem Benzol umzukrystallisieren, der Schmelzpunkt fortwährend sinkt, desgleichen beim Stehen über Schwefelsäure oder Chlorcalcium im Exsikkator, mußte von einer Analyse abgesehen werden.

Aus den Eigenschaften dieser Substanz aber ist wohl zu schließen, daß sie ein Pyridiniumsalz von folgender Struktur darstellt:



Sie färbt konzentrierte Schwefelsäure rot, mit Salpetersäure tritt der Umschlag in Grün ein. Mit zehnprozentiger Schwefelsäure in Eisessig bekommt man nur eine schwache Gelbfärbung. Perchlorsäure gibt sofort eine tiefrote Lösung. Zinntetrachlorid färbt die Substanz rot, gibt aber keine gefärbte Lösung. Eine Spur Eisenchlorid bringt eine äußerst dunkle blaugrüne Färbung hervor.

Die wässerige Lösung dieses Chlorhydrats wurde nun für sich, mit Silberoxyd und mit Kalilauge behandelt und die dabei entstehenden Körper untersucht.

0·4 *g* Chlorhydrat wurden in H_2O gelöst. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung, es fallen gelbe Flocken aus, gleichzeitig tritt der Geruch von abgespaltenem Pyridin auf. Die Flüssigkeit wurde nach mehreren Stunden ausgeäthert und die ätherische Schicht getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man halogenfreie Krystalle, welche auffallend gelbe Farbe besitzen. Werden sie zweimal aus Benzol umkrystallisiert, so zeigen sie einen konstanten Schmelzpunkt, der bei 188 bis 190° liegt. Das ist aber auch der Schmelzpunkt des 1, *p*-Nitro-hydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylesters-3. Der Mischschmelzpunkt des gewonnenen Körpers mit dem Hydroxylkörper liegt bei 188 bis 190°.

Zu demselben Produkt kommt man auch, wenn man in die wässerige Lösung des Chlorhydrates Silberoxyd einträgt und nach einiger Zeit ausäthert.

Aus diesen Tatsachen ist zu schließen, daß weder die freie Pyridiniumbase noch durch intramolekulare Umlagerung die Pseudobase entstanden ist, sondern daß das Molekül in Pyridin und 1,*p*-Nitrohydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 gespalten wurde. Ersteres wurde durch den Geruch, letzteres durch den Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Krystallform und die charakteristische Farbe nachgewiesen.

Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrates endlich mit Kalilauge, so fallen dunkelgelbe Flocken aus. Will man nun die Lösung ausäthern, so muß man vorher schwach ansäuern. Erst dann geht alle organische Substanz in den Äther. Läßt man den Äther vorsichtig verdunsten, so erhält man zwei verschiedene Fraktionen.

Die erste Fraktion enthält in geringer Menge einen farblosen Körper, der bei 197 bis 200° schmilzt.

Die zweite restliche Fraktion besteht aus stark gelb gefärbten Krystallen, die durch Öl verunreinigt sind. Da sie stark nach Pyridin rochen, wurden sie zunächst mit Wasser gewaschen und dann aus Aceton umkrystallisiert. Dadurch kann man sie in zwei Fraktionen zerlegen, von denen die erste und vorwiegende aus β-Oxynaphtoesäure, die zweite aus 1, *p*-Nitro-hydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 besteht.

Wie schon vorher erwähnt, erhielt ich aus der ätherischen Lösung zuerst einen fast weißen Körper in einer Ausbeute von 0·25 *g* bei 1·2 *g* Ausgangsmaterial.

In Benzol und Äther ist er löslich, in Ligroin sehr schwer. Er mußte dreimal aus Benzol umkrystallisiert werden und schmolz dann von 211 bis 213° konstant. Bei langsamem Erhitzen erfolgt teilweise Zersetzung. Auch er gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Kirschrotfärbung.

4·49 *g* Substanz gaben 11·81 *mg* CO_2 und 2·49 *mg* H_2O.[1]

	Gefunden
C	71·73
H	6·21

Die geringe Menge verfügbarer Substanz gestattete nicht näher auf dieselbe einzugehen.

Auf zweifache Weise suchte ich ein Kondensationsprodukt zu erlangen, das 1 Molekel Aldehyd auf 2 Molekül β-Oxynaphtoesäuremethylester enthielte.

2 Mole Ester und 1 Mol *p*-Nitrobenzaldehyd wurden in absolutem Benzol gelöst und unter Eiskühlung trockene Salzsäure eingeleitet. Die Lösung wurde dann im Eiskasten stehen gelassen. Nach einigen Tagen fielen gelbe Krystalldrusen aus. Das Reaktionsprodukt wurde noch 4 bis 5 Wochen im Eiskasten stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurden die Krystalle abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Sie sind halogenhaltig und schmelzen von 220 bis 223°. Durch Umkrystallisieren erhält man das reine Chlorkondensationsprodukt mit dem Schmelzpunkt 227 bis 228·5°, und zwar in quantitativer Ausbeute.

Aus den ersten benzolischen Mutterlaugen wurde der überschüssige Ester in großen rhombischen Krystallen zurückgewonnen, welche ich in Individuen von bis 2 *cm* Seitenlänge erhalten konnte.

---

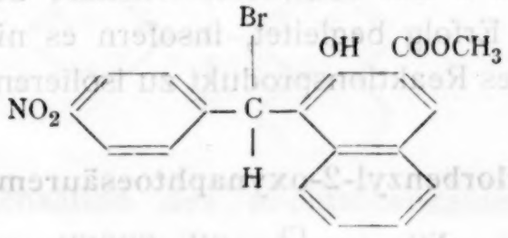
[1] Diese nach Pregl's Mikroverfahren ausgeführte Analyse danke ich Herrn Dr. Ernst Philippi.

Im zweiten Falle ging ich vom Chlorkondensationsprodukt selbst aus, um zu sehen, ob das Halogen durch den Ester ersetzbar wäre.

Zu diesem Zwecke wurde das Chlorkondensationsprodukt in absolutem Benzol gelöst und mit einem Überschuß von 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester einige Tage gekocht. Nach dem Erkalten krystallisiert jedoch das sehr schwer lösliche Ausgangsmaterial aus, das nach dem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

Die gesuchte Verbindung konnte also in keinem Falle erhalten werden.

1, *p*-Nitrobrombenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



p-Nitrobenzaldehyd und 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester im Verhältnis 1 : 2 Mol werden in absolutem Äther gelöst und bei guter Eiskühlung Bromwasserstoff eingeleitet. Hierauf wird wie bei der Kondensation mit Salzsäure die Lösung in gut verkorktem Gefäße im Eiskasten stehen gelassen. Es krystallisiert ein gelber, halogenhaltiger Körper aus, der abgesaugt in einer Ausbeute von 60% der Theorie gewonnen wird. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 197 bis 200°. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus absolutem Benzol ist er konstant 207 bis 208°. Nach dem Schmelzen tritt auch hier wie bei der analogen Chlorverbindung Abspaltung von Bromwasserstoff auf.

Die Substanz ist gelblich gefärbt und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leichter löslich als die Chlorverbindung.

Die Färbungen mit konzentrierter Schwefelsäure, Eisenchlorid usw. sind dieselben wie bei der analogen Chlorverbindung.

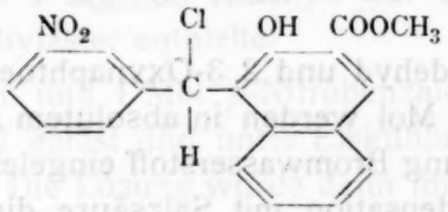
I. 0·1341 *g* Substanz gaben 0·2683 *g* CO_2 und 0·0360 *g* H_2O.
II. 0·2155 *g* Substanz gaben 6·05 *cm*³ N bei 14° und 756 *mm*.
III. 0·2976 *g* Substanz gaben 0·1347 *g* AgBr.
IV. 0·2023 *g* Substanz gaben 0·1097 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4NBr(OCH_3)$
	I	II	III	IV	
C	54·57	—	—	—	54·81
H	3·00	—	—	—	3·39
N	—	3·32	—	—	3·37
Br	—	—	19·26	—	19·21
OCH_3	—	—	—	7·17	7·46

Der Versuch, *p*-Nitrobenzaldehyd und 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester-3 mit Jodwasserstoffsäure zu kondensieren, war nicht von Erfolg begleitet, insofern es nicht gelang, ein krystallisierendes Reaktionsprodukt zu isolieren.

1, *m*-Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Gleiche Gewichtsteile *m*-Nitrobenzaldehyd und 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester wurden in absolutem Benzol gelöst und mit Salzsäure unter den schon beschriebenen Bedingungen kondensiert.

Nach 24 Stunden krystallisieren aus der Lösung hellgelbe Nadeln aus, welche sich als die erwartete Verbindung erweisen. Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie. Schmelzpunkt 169 bis 173°.

Der Körper ist halogenhaltig. In der Hitze ist er in Benzol, Äther und Alkohol gut löslich. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus absolutem Benzol schmilzt er konstant von 187 bis 189°.

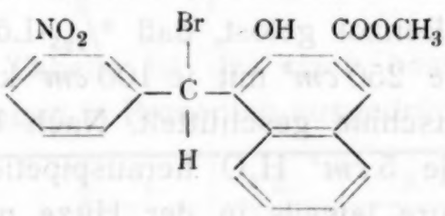
Er gibt die gleichen Farbreaktionen wie das *p*-Kondensationsprodukt.

I. 0·1953 *g* Substanz gaben 0·4408 *g* CO_2 und 0·0660 *g* H_2O.
II. 0·2773 *g* Substanz gaben 9·1 *cm*³ N bei 16° und 753 *mm*.
III. 0·2726 *g* Substanz gaben 0·1053 *g* AgCl.
IV. 0·4086 *g* Substanz gaben 0·2645 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4NCl(OCH_3)$
	I	II	III	IV	
C	61·56	—	—	—	61·35
H	3·79	—	—	—	3·78
N	—	3·84	—	—	3·77
Cl	—	—	9·56	—	9·54
OCH_3	—	—	—	8·55	8·37

1, *m*-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Kondensation des *m*-Nitrobenzaldehyds und des Esters mit Bromwasserstoff wird analog den früheren geleitet. Das resultierende Produkt ist halogenhaltig und stellt hellgelbe, an den Ecken abgeschrägte dünne Blättchen dar. Sie schmelzen nach viermaligem Umkrystallisieren aus absolutem Benzol von 177 bis 178°. Ausbeute 40 bis 50% der Theorie.

Dieses Derivat ist in Benzol, Äther, Alkohol und Chloroform ziemlich leicht löslich. Es gibt dieselben Färbungen wie die anderen Kondensationsprodukte.

Die Substanz enthält ungefähr 1 Mol Krystallbenzol.

0·5582 *g* Substanz gaben 0·1001 *g* Krystallbenzol ab.

Die Elementaranalyse der getrockneten Substanz lieferte folgende Werte:

I. 0·1202 *g* Substanz gaben 0·0551 *g* AgBr.
II. 0·2167 *g* Substanz gaben 0·1157 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4NBr(OCH_3)$
	I	II	
Br	19·51	—	19·21
OCH_3	—	7·06	7·46

Auch *o*-Nitrobenzaldehyd und 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester wurden, sowohl in ätherischer als auch benzolischer Lösung mit Salzsäure zu kondensieren gesucht. Wohl schieden sich nach einigen Tagen aus der zähen, dunkelbraunen Flüssigkeit an den Wänden des Kolbens schwarzbraune Beschläge ab, doch konnte aus ihnen das gesuchte Kondensationsprodukt nicht erhalten werden.

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Chlor-, beziehungsweise Bromkondensationsprodukte mit Wasser.

Um die Labilität des Halogens in den verschiedenen Kondensationsprodukten festzustellen, wurden Mengen dieser in soviel absolutem Benzol gelöst, daß $^n/_{125}$-Lösungen vorlagen und von diesen je 250 cm^3 mit je 100 cm^3 kohlensäurefreiem Wasser in der Maschine geschüttelt. Nach bestimmten Zeiträumen wurden je 5 cm^3 H_2O herauspipetiert und die abgespaltene Salzsäure jeweils in der Hitze mit $^n/_{100}$-Kalilauge titriert. Als Indikator wurde Phenolphatein verwendet. Als Vergleichssubstanz diente Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. Die Temperatur bei diesen Versuchen betrug 20° C.

1. 0·6532 *g* Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester,

2. 0·7432 *g* *p*-Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester,

3. 0·7432 *g* *m*-Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3,

4. 0·8320 *g* *p*-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3,

5. 0·8320 *g* *m*-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3

wurden in je 250 cm^3 Benzol gelöst und mit je 100 cm^3 H_2O geschüttelt.

Die Tabelle enthält die auf je 5 cm^3 Wasser verbrauchte Menge $^n/_{100}$-Kalilauge.

Zeit	1.	2.	3.	4.	5.
	Cl	p-NO_2Cl	m-NO_2Cl	p-NO_2Br	m-NO_2Br
	Kubikzentimeter $^n/_{100}$-Kalilauge				
nach 15m	0·50	0·15	0·38	1·10	1·09
» 30m	0·55	0·18	0·50	1·69	1·76
nach 1h 30m	0·80	0·33	0·91	3·72	3·13
» 2h 30m	0·95	0·50	1·23	4·72	4·00
» 3h 30m	1·15	0·55	1·44	5·48	4·66
» 4h 30m	1·30	0·58	1·64	5·73	4·99
» 5h 30m	1·43	0·62	1·80	6·02	5·20

In dieser Tabelle ist das nach bestimmten Zeiten abgespaltene Halogen in Prozenten ausgedrückt.

Zeit	1.	2.	3.	4.	5.
	Cl	p-NO_2Cl	m-NO_2Cl	p-NO_2Br	m-NO_2Br
nach 15m	5·0	1·5	3·8	11·0	10·9
» 30m	5·5	1·8	4·9	16·7	17·3
nach 1h 30m	7·7	3·6	8·6	34·9	29·6
« 2h 30m	9·0	4·6	11·4	43·4	37·0
» 3h 30m	10·6	5·0	13·0	49·5	42·3
» 4h 30m	11·7	5·2	14·9	51·3	44·7
» 5h 30m	12·6	5·5	15·2	53·4	46·2

Aus diesen Zahlen, die auf einen hohen Grad von Genauigkeit keinen Anspruch erheben können, ist nun schön ersichtlich, daß der Eintritt der Nitrogruppe die Labilität des Halogens um mehr als die Hälfte herunterdrückt, ferner, daß das *m*-Produkt reaktionsfähiger ist als das *p*-Derivat und schließlich, wie weitaus leichter die Bromverbindungen das Halogen abspalten im Vergleich zu den analogen chlorhaltigen Substanzen.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XLIV.

Über die elektrochemische Vertretbarkeit von Radioelementen

von

Fritz Paneth und **Georg v. Hevesy.**

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Frederick Soddy[1] hat nach vergeblichen Versuchen, Mesothorium 1 und Radium durch fraktionierte Krystallisation voneinander zu trennen, das negative Resultat dahin gedeutet, daß diese beiden Elemente chemisch »praktisch identisch« seien; nach dieser Auffassung haben wir es hier nicht bloß mit chemischer Ähnlichkeit zu tun, sondern die Atome des einen Elementes können die des anderen in allen Beziehungen vertreten.[2] Zum Beispiel wird das Löslichkeitsprodukt, das für die gesättigte Lösung des bariumfreien Radium-Mesothoriumchlorids maßgebend ist, in der Form zu schreiben sein

$$[Ra^{++} + MesoTh^{++}]\,[Cl^-]^2 = K.$$

[1] F. Soddy, Journ. chem. Soc., 1911, p. 72.

[2] Auf die »völlige Ähnlichkeit« dieser beiden Elemente hat auch W. Marckwald (Ber. d. D. chem. Ges., *43*, 3420 [1910]) aufmerksam gemacht. Und schon früher hatten D. Strömholm und The Svedberg (Z. anorg. Chem. *63*, 197 (1909) bemerkt, daß Ra, Th *X* und Ac *X* »in rein chemischer Hinsicht außerordentlich ähnlich sind«, und ihnen ein- und denselben Platz im periodischen System zugewiesen. Diese beiden Forscher diskutierten auch schon die Möglichkeit, daß die gewöhnlichen Elemente »Gemische von mehreren gleichartigen Elementen von ähnlichen, aber nicht völlig identischen Atomgewichten« seien, eine Anschauung, die in letzter Zeit auf Grund neuer Überlegungen besonders von K. Fajans (Ber. d. D. chem. Ges., *46*, 422 [1913]) vertreten wird.

Einen interessanten Fall dieser Vertretbarkeit zweier verschiedener Elemente beobachtete Ritzel;[1] die Adsorption von Uran *X* durch Tierkohle unterblieb bei Gegenwart von Thoriumsalzen vollständig. Auch dafür bietet die obige Anschauung eine plausible Erklärung: Das Adsorptionsvermögen der Kohle erstreckt sich in gleicher Weise auf Thorium- und Uran *X*-Atome; da die ersteren aber in großem Überschuß vorhanden sind, wird es praktisch vollständig von diesen abgesättigt.

Radium und Mesothorium, Uran *X* und Thorium stellen nicht die einzigen Fälle dieser Vertretbarkeit vor; nach neueren Untersuchungen[2] können die folgenden Elemente einander ersetzen:

U *X*, **Th**, Io, Ra Ac, Ra Th	Gruppe	IV	der 12. Reihe des Systems von Mendelejew.
Ac, Meso Th *II*	»	III	
Meso Th *I*, **Ra**, Ac *X*, Th *X*	»	II	
Ra C_1, Ac C_1, Th C_1, Ra *E*, **Bi**	»	V	der 11. Reihe.
Ra *B*, Ac *B*, Th *B*, Ra *D*, **Pb**	»	IV	
Ra C_2, Ac *D*, Th *D*, **Tl**	»	III	

Nach theoretischen Überlegungen besteht eine Vertretbarkeit außerdem zwischen Ra *A*, Ac *A*, Th *A*, Ra *C'*, Ac *C'*, Th *C'*, **Po** (Gruppe VI der 11. Reihe).[3]

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob sich die Soddysche Ansicht der Vertretbarkeit auch für die elektrolytischen Vorgänge empfiehlt; und im Zusammenhang damit sollten auch noch schwebende Fragen der Radioelektrochemie, namentlich die oft beobachtete Aktivierung der Anode und die plötzlich auftretende Abscheidung der *B*-Produkte bei außerordentlich edlen Potentialen geklärt werden. — Bekanntlich gilt die Zersetzungsspannung eines Elementes als eine für sein elektrochemisches Verhalten charakteristische Größe; daß in dieser Beziehung das Ra *D* sich ganz so verhält wie Blei, daß es sich nur oberhalb der Zersetzungsspannung des Pb, respektive PbO_2

[1] A. Ritzel, Zeitschr. phys. Chem., *14*, 476 (1910).

[2] Eine Übersicht wurde gegeben von K. Fajans, Physik. Zeitschr., *14*, 136 (1913), auch »Die Naturwissenschaften«, *1*, 338 (1913) und von J. Soddy, Jahrb. d. Rad. u. E., *10*, 188 (1913).

[3] K. Fajans, l. c.

aus Radiobleilösungen abscheidet, und zwar in ungeändertem Konzentrationsverhältnis zum Blei, haben wir bereits in einer früheren Abhandlung gesehen.[1] Wir dehnten die Untersuchung auf das elektrochemische Verhalten des Ra*E* und Th*C* in Gegenwart von Wismut, des Th*B* in Gegenwart von Blei, des Ra*A*, *B* und *C* in Gegenwart von Wismut und Blei und auf Polonium aus. Wie gleich hier vorausgeschickt werden möge, ergab sich durchwegs eine Bestätigung der obigen Anschauung.

Der qualitative Nachweis, daß eine Vertretung von Th*C* durch Bi stattfindet, geht schon aus folgendem Versuch hervor. Taucht man eine Platinelektrode in eine $^1/_{100}$ n. HNO_3-Lösung, die Th*B* und *C* enthält, so scheidet sich innerhalb einer bestimmten Zeit eine gewisse Menge Th*C* ab, die nur von der Konzentration der Lösung, der Rührgeschwindigkeit und dem Elektrodenpotential abhängt. Enthält die Lösung aber nur einige Milligramm Bi, so sinkt die Ausscheidung des Th*C* außerordentlich; z. B. wurden in 1 Stunde an einer Platinelektrode, die +0·6 V gegenüber einer Normalkalomelelektrode geladen war, aus einer reinen Th*C*-Lösung 4·6 relative Einheiten abgeschieden, aus derselben Lösung nach Zugabe von Wismut in derselben Zeit nur mehr 0·7 relative Einheiten. Ein solches Ergebnis läßt sich durchaus erwarten, falls eine Vertretung des Th*C* durch Bi stattfindet; denn die Konzentration des Th*C*+Bi steigt von etwa 10^{-8} *mg* auf 1 *mg* pro Liter, dadurch wird zwar die ausgeschiedene Th*C*+Bi-Menge jedenfalls erhöht, die absolute Menge an Th*C*, die ja allein in diesen Konzentrationen nachweisbar ist, aber erniedrigt. Wir sind dabei, die Abscheidung des Th*C* als Funktion des Mengenverhältnisses Th*C*+Bi auch quantitativ zu untersuchen.

Ganz analoge Verhältnisse zeigt die Elektrolyse des Ra*E* in Gegenwart von Bi; auch diese Elemente können einander (im Einklang mit den chemischen Untersuchungen von Fleck)[2] elektrochemisch vertreten.

Bei der Bestimmung der Kurve der Zersetzungsspannung ermittelt man in der Regel die Stromstärke, die die Zelle

[1] Mitteil. a. d. Institut f. Radiumforschung, XLII.

[2] A. Fleck, Transactions of the Chem. Soc., *103*, 381 (1913).

passiert, als Funktion des Elektrodenpotentials; bei der Aufnahme dieser Kurven wird stets vorausgesetzt, daß im wesentlichen der Strom durch das Ion geleitet wird, dessen Zersetzungsspannung man bestimmen will, und daß nur dann dauernd Strom hindurchgehen kann, wenn der erreichte Potentialsprung an der Kathode ebenso groß ist wie der, den das betreffende Metall beim Eintauchen in die Lösung zeigen würde. Diese Methode, Zersetzungsspannungen zu bestimmen, ist in der Radioelektrochemie nicht anwendbar, da die Konzentration der Radioionen nie groß genug ist, daß der Strom ausschließlich durch sie geleitet werden könnte. Wir untersuchten daher stets die unter genau gleich gehaltenen Bedingungen während 1 Stunde abgeschiedenen Mengen der Radioelemente als Funktion des Kathodenpotentials; beim Wert der Zersetzungsspannung tritt bei der ersten Methode ein plötzliches Steigen der Stromstärke, bei der zweiten ein plötzliches Steigen der ausgeschiedenen Mengen auf; ein weiterer Unterschied zwischen den zwei Arten von Zersetzungsspannungskurven besteht darin, daß man bei denen zweiter Art die Abscheidung auch bei höheren Potentialen als der Zersetzungsspannung untersuchen kann, während bei denen erster Art das Kathodenpotential auch bei Verstärkung des Stromes nicht weiter steigt.

Wir haben in Fig. 1 eine Zersetzungsspannungskurve zweiter Art für Th *C*+Bi in schwach salpetersaurer Lösung aufgenommen. Abszisse ist das Kathodenpotential, verglichen mit der Normalkalomelelektrode nach der Kompensationsmethode; gemessen wurde die Kette $Hg|Hg_2Cl_2|$n. $KCl|KNO_3$ gesättigt$|Pb(NO_3)_2$ gesättigt $+{}^1/_{10000}$ n. $Bi(NO_3)|Pt$. Die Flüssigkeitspotentiale vernachlässigten wir, der dadurch bedingte Fehler kann aber nur gering sein, denn das Potential einer eingetauchten Bi-Platte betrug $E_{Hg} = -0{\cdot}082$ V. Man sieht aus der Kurve, daß im Einklang mit der Theorie der Zersetzungsspannung[1] auch unterhalb derselben eine geringe Abscheidung von Th *C* stattfindet; bei $-0{\cdot}08$ steigt die Menge des ausgeschiedenen Th *C* sehr rapid an und gleichzeitig damit

[1] Vergl. v. Hevesy, Phil. Mag., XXIII, 628 (1912).

tritt eine sichtbare Bi-Abscheidung auf, was zu erwarten ist, falls die beiden Elemente die gleiche Zersetzungsspannung

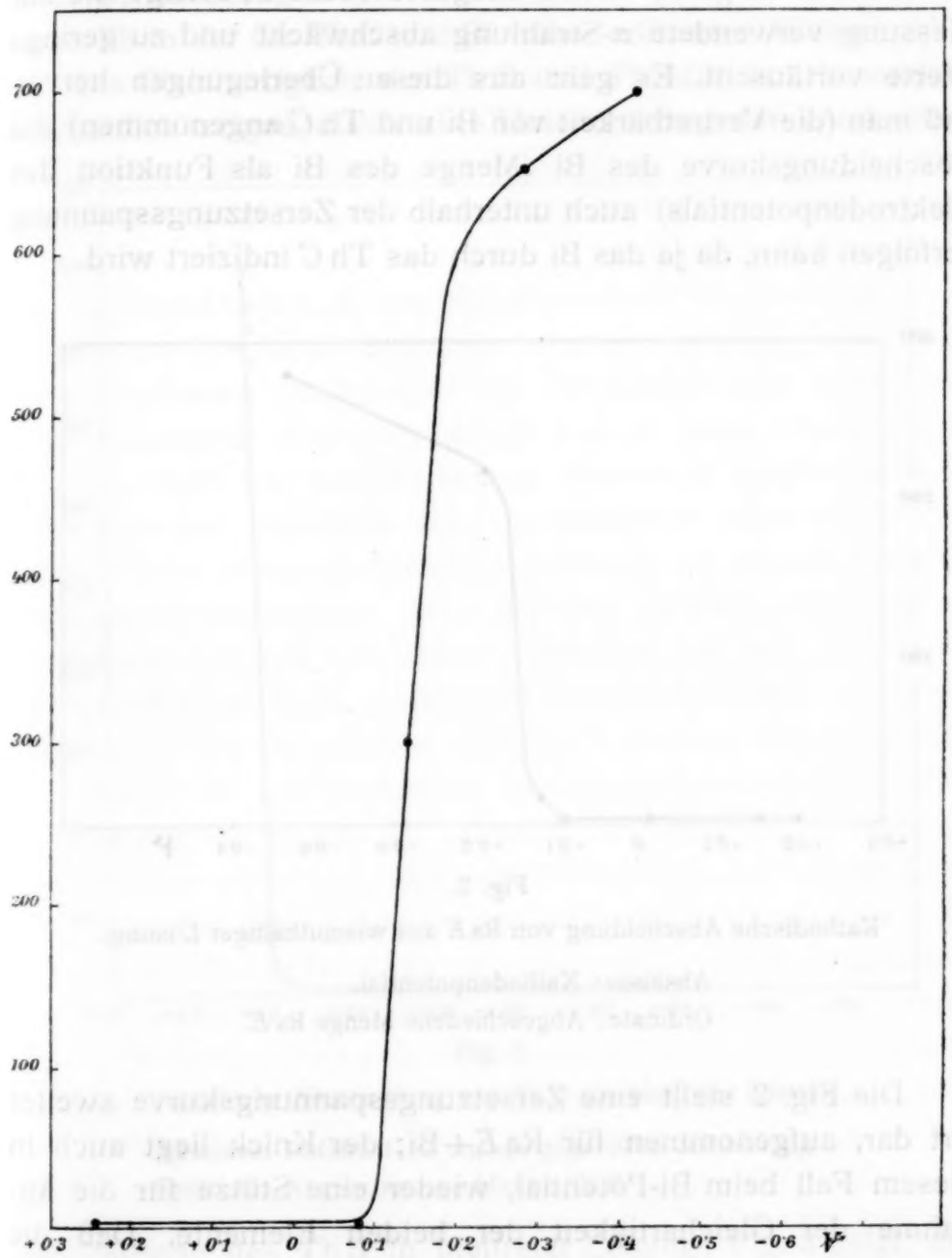


Fig. 1.

Kathodische Abscheidung von Th *C* aus wismuthältiger Lösung.
Abszisse: Potential der Kathode gegenüber der Lösung.
Ordinate: Abgeschiedene Menge Th *C* in willkürlichen Einheiten.

haben. Von etwa −0·3 an vermehrt sich die ausgeschiedene Menge Th *C* nur mehr wenig; hier muß sie bereits der Strom-

stärke proportional sein, was die Kurve auch andeutet; eine genaue Untersuchung der hier obwaltenden Verhältnisse ist aber schwer möglich, da die ausgeschiedene Bi-Menge die zur Messung verwendete α-Strahlung abschwächt und zu geringe Werte vortäuscht. Es geht aus diesen Überlegungen hervor, daß man (die Vertretbarkeit von Bi und Th *C* angenommen) die Abscheidungskurve des Bi (Menge des Bi als Funktion des Elektrodenpotentials) auch unterhalb der Zersetzungsspannung verfolgen kann, da ja das Bi durch das Th *C* indiziert wird.

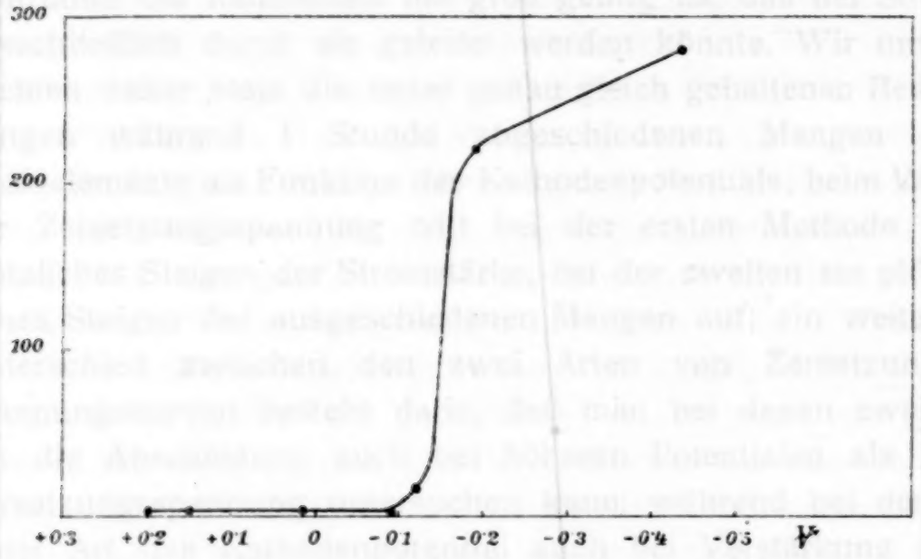


Fig. 2.

Kathodische Abscheidung von Ra *E* aus wismuthältiger Lösung.

Abszisse: Kathodenpotential.
Ordinate: Abgeschiedene Menge Ra *E*.

Die Fig. 2 stellt eine Zersetzungsspannungskurve zweiter Art dar, aufgenommen für Ra *E*+Bi; der Knick liegt auch in diesem Fall beim Bi-Potential, wieder eine Stütze für die Annahme der Gleichartigkeit der beiden Elemente. Daß die Ausscheidung des Ra *D* gleichfalls sprungweise beim Pb-, respektive PbO_2-Potential eintritt, haben wir bereits erwähnt. Versuche mit Th *B*+Pb zeigten, daß bei −0·33 V eine kaum merkliche Abscheidung von Th *B* stattfindet (etwa 0·1 relative Einheiten), daß aber bei −0·44 V gleichzeitig mit dem Auftreten eines sichtbaren Pb-Niederschlages auch Th *B* sich abscheidet. In einer bleifreien Th *B*-Lösung betrug die beim

Potential —0·33 V niedergeschlagene Th*B*-Menge etwa 20 relative Einheiten, also viel mehr als bei Anwesenheit von Pb. Beide Beobachtungen sprechen für eine Vertretbarkeit des Th*B* durch Pb in der für Th*C* und Bi näher erörterten Weise.

Die Gleichartigkeit des Th*B* und Pb läßt sich besonders anschaulich zeigen durch eine Untersuchung der anodischen

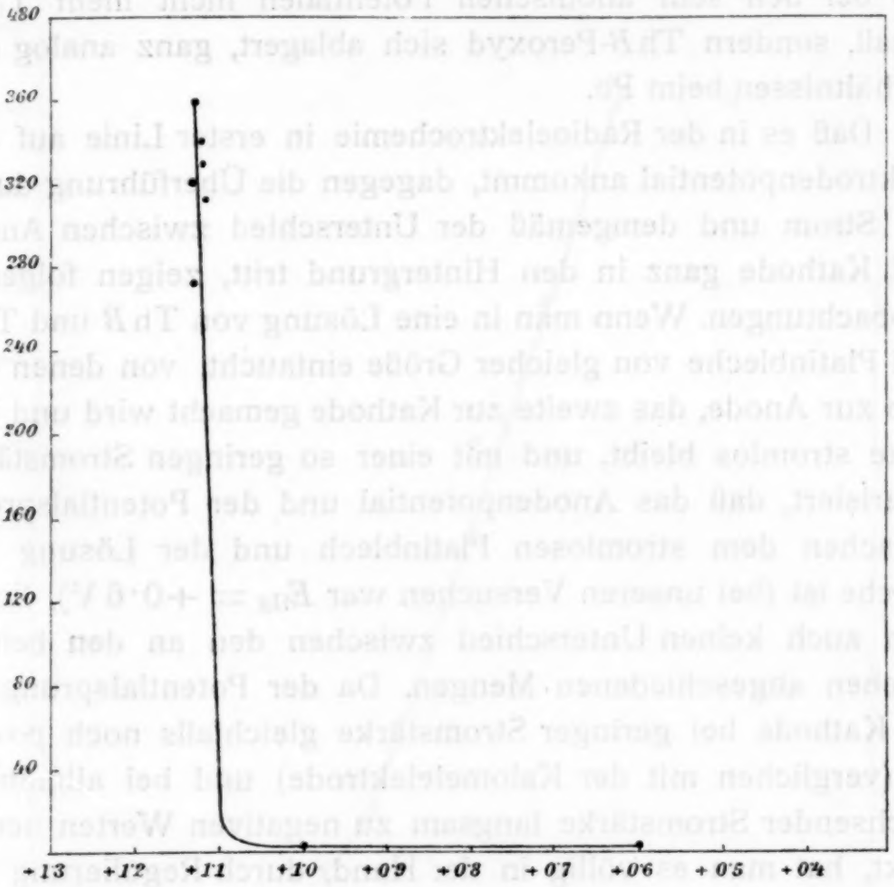


Fig. 3.

Anodische Abscheidung von Th*B* aus bleifreier Lösung.

Abszisse: Potential der Anode gegenüber der Lösung.
Ordinate: Abgeschiedene Menge Th*B*.

Abscheidung des Th*B* in bleifreier Lösung; Fig. 3 zeigt, daß diese zwischen 1·0 und 1·1 V plötzlich auftritt, einem Potential, das bekanntlich sehr nahe dem PbO_2-Potential liegt. Bei kleineren Potentialen der Anode tritt nur eine schwache Abscheidung von Th*C* auf, das (wie in einer früheren Abhandlung gezeigt wurde[1]) bei edlen Potentialen stets, und zwar frei von

[1] G. v. Hevesy, Phil. Mag., XXIII, 628 (1912).

Th*B* abgeschieden wird. Erst bei einer äußerst anodischen Polarisation (wie sie in unserem Fall an einer stark belasteten Platinanode erzeugt wurde oder sich auch an einer MnO_2-Einzelelektrode in Mangansalzlösung einstellt) beobachtet man wieder das gleichzeitige Auftreten von *B* und *C*. Diese fürs erste unerklärliche Tatsache läßt sich zwanglos dadurch deuten, daß bei den sehr anodischen Potentialen nicht mehr Th*B*-Metall, sondern Th*B*-Peroxyd sich ablagert, ganz analog den Verhältnissen beim Pb.

Daß es in der Radioelektrochemie in erster Linie auf das Elektrodenpotential ankommt, dagegen die Überführung durch den Strom und demgemäß der Unterschied zwischen Anode und Kathode ganz in den Hintergrund tritt, zeigen folgende Beobachtungen. Wenn man in eine Lösung von Th*B* und Th*C* drei Platinbleche von gleicher Größe eintaucht, von denen das eine zur Anode, das zweite zur Kathode gemacht wird und das dritte stromlos bleibt, und mit einer so geringen Stromstärke polarisiert, daß das Anodenpotential und der Potentialsprung zwischen dem stromlosen Platinblech und der Lösung der gleiche ist (bei unseren Versuchen war $E_{Hg} = +0{\cdot}6$ V), findet man auch keinen Unterschied zwischen den an den beiden Blechen abgeschiedenen Mengen. Da der Potentialsprung an der Kathode bei geringer Stromstärke gleichfalls noch positiv ist (verglichen mit der Kalomelelektrode) und bei allmählich wachsender Stromstärke langsam zu negativen Werten herabsinkt, hat man es völlig in der Hand, durch Regulierung des Stromes eine kontinuierliche Reihe von Potentialsprüngen von stark anodischen Potentialen über das Potential der stromlosen Elektrode zu stark kathodischen Potentialen herzustellen. Der prinzipielle Unterschied zwischen Anode und Kathode verschwindet hier völlig; bezüglich der metallischen Abscheidung der Radioelemente verhält sich die Anode nicht anders als eine stark positiv polarisierte Kathode. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Elektrolyse des Poloniums; auch hier beobachtet man stets eine nicht unbeträchtliche Aktivierung der Anode; auch diese ist aber nur eine Folge des Potentialsprunges, denn auf einem in die Lösung getauchten stromlosen Platinblech, von dem wir festgestellt haben, daß es ein Potential

$E_{Hg} = +0{\cdot}6$ V zeigt, schlägt sich dieselbe Poloniummenge nieder wie auf einer Anode, die zwischen $+0{\cdot}6$ V und $+1{\cdot}2$ V

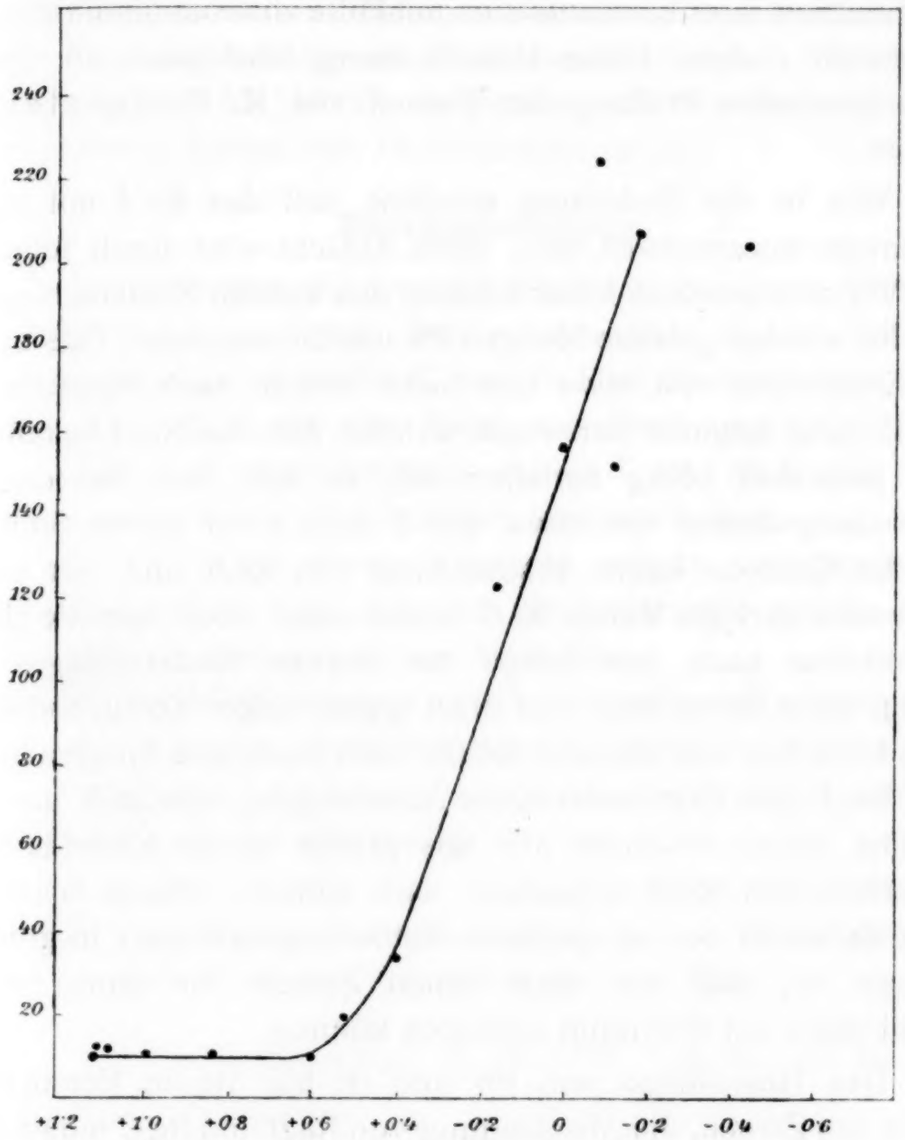


Fig. 4.

Kathodische Abscheidung von Polonium.

Abszisse: Potential der Kathode.
Ordinate: Abgeschiedene Menge Polonium.

polarisiert ist. Erst bei einer kathodischen Polarisation von etwas über $+0{\cdot}5$ V tritt eine deutlich sprungweise Zunahme der innerhalb einer bestimmten Zeit abgeschiedenen Poloniummenge auf (vergl. Fig. 4). Es liegt wohl nahe, diesen Sprung mit der Zersetzungsspannung des Po in Zusammenhang zu

bringen, doch wollen wir die Entscheidung dieser Frage aufschieben, bis wir die Ausscheidung verschiedener Metalle, wie z. B. des Bi und Pb, unterhalb der Zersetzungsspannung als Funktion ihrer Konzentration mit Hilfe von Radioindikatoren untersucht haben. Diese Untersuchung wird auch zu einer experimentellen Prüfung der Formel von K. F. Herzfeld[1] führen.

Wie in der Einleitung erwähnt, soll das Ra*A* mit dem Polonium wesensgleich sein; diese Ansicht wird durch folgenden Versuch gestützt. Einer Lösung des aktiven Niederschlages von Ra wurden größere Mengen Pb und Bi zugesetzt; falls man die Elektrolyse erst etwa eine halbe Stunde nach Herstellung der Lösung beginnt (innerhalb welcher Zeit das Ra*A* bekanntlich praktisch völlig zerfallen ist), so läßt sich bei einem Kathodenpotential von etwa $+0{\cdot}3$ nach einer halben Stunde an der Kathode keine Abscheidung von Ra*B* und nur eine ungemein geringe Menge Ra*C* nachweisen; setzt man sie aber unmittelbar nach dem Lösen des aktiven Niederschlages in Gang, dann beobachtet man nach gleich langer Versuchsdauer eine trotz des sehr raschen Abfalls noch merkliche Abscheidung von Ra*A* und eine bedeutende Abscheidung von Ra*B* und *C*, welche beiden Produkte nur aus primär an der Kathode abgeschiedenem Ra*A* entstanden sein können. Dieses scheidet sich demnach bei so geringen Kathodenpotentialen in großer Menge ab, daß wir darin einen Beweis für seine große Ähnlichkeit mit Polonium erblicken können.

Das Hinzufügen von Pb und Bi bei diesen Versuchen hatte den Zweck, die Abscheidung von Ra*B* und Ra*C* möglichst zurückzudrängen; diese findet, wie früher erwähnt, bei jedem Potential in geringen Mengen statt, wird aber durch die gleichzeitige Anwesenheit der stellvertretenden Elemente Pb und Bi stark verringert, ein Vorgang, der völlig analog ist der in der Einleitung erwähnten Verhinderung der Adsorption von Uran *X* durch die Anwesenheit von Thorium. Wir besitzen demnach hierin eine präparative Methode, die Reinheit elektrochemisch abgeschiedener Radioelemente bedeutend zu steigern. Man

[1] K. F. Herzfeld, Phys. Zeitschr., *14*, 29 (1913).

kennt zwar verschiedene Methoden zur elektrochemischen Darstellung reiner Radioelemente, wie z. B. die so viel benützte Abscheidung von Ra *C* oder Th *C* auf Nickel nach F. v. Lerch,[1] doch wird es sich in Fällen, wo es auf außerordentliche Reinheit des abgeschiedenen *C* ankommt (vergl. z. B. Physik. Zeitschr., *14*, 55 [1913]), empfehlen, die Abscheidung des *B* noch durch Zusatz von Pb zurückzudrängen.

Zusammenfassung.

Die Annahme der Vertretbarkeit verschiedener Elemente bewährt sich auch auf elektrochemischem Gebiet: Die Zersetzungsspannung des Th C_1 und Ra *E* ist die des Wismuts, des Ra *D* und Th *B* die des Bleis, des Ra *A* ungefähr die des Poloniums; die Ausscheidung des Th C_1 und Ra *E* wird durch Wismut, die des Th *B* durch Blei zurückgedrängt.

Die Kenntnis dieser Tatsache erlaubt eine noch vollkommenere Trennung einzelner Radioelemente als die bisher bekannten elektrochemischen Methoden.

Die bei der Elektrolyse von Po und anderen Radioelementen oft beobachtete anodische Abscheidung findet eine befriedigende Erklärung durch die Annahme, daß nur das Potential und nicht der Stromtransport hier maßgebend ist.

Die Abscheidung von Th *B* bei außerordentlich edlen Potentialen erklärt sich durch die Bildung von Th *B*-Superoxyd, das dieselbe Zersetzungsspannung hat wie PbO_2.

---

[1] F. v. Lerch, Ann. d. Phys., *12*, 745 (1903); Wien. Ber., *114*, 553 (1905).

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

XLV.

Über die Gewinnung von Polonium

von

Fritz Paneth und **Georg v. Hevesy.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Da sich das Ra*D* aus Pechblende nicht von Blei trennen läßt, gibt es zur Gewinnung des Poloniums daraus keinen anderen Weg, als das ganze Radioblei einer Behandlung zu unterwerfen. Ein Verfahren, das sich bei unsern Versuchen mit Po bewährt hat, ist das folgende.

Man stellt eine heiß gesättigte Lösung von Radiobleinitrat dar, läßt auskrystallisieren, trennt die Mutterlauge durch Zentrifugieren von der Krystallmasse, verdünnt die gesättigte Lösung etwas, um ein weiteres Auskrystallisieren zu verhindern und elektrolysiert hierauf mit schwachem Strom unter Anwendung von Platinelektroden. Man unterschreite das Kathodenpotential $E_{Hg} = -0{\cdot}08$ V nicht, falls eine Ausscheidung von Ra*E* stören würde; sollte die Lösung ganz frei von Bi sein, so empfiehlt es sich, einige Milligramm eines Bi-Salzes zuzusetzen, um die Abscheidung von Ra*E* zurückzudrängen. (Vgl. Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. XLIV.)

Dem Kathodenpotential von $-0{\cdot}08$ V entspricht in einer neutralen, fast gesättigten Lösung von Bleinitrat ein Strom von ungefähr $0{\cdot}16$ Milliampere pro Quadratzentimeter. Verzichtet man darauf, das Po frei von Ra*E* zu bekommen, so kann man

bis zum Kathodenpotential des Pb, das unter diesen Verhältnissen ungefähr $E_{Hg} = -0 \cdot 5$ V beträgt, hinabgehen; diesem Kathodenpotential entspricht eine Stromdichte von ungefähr 0·4 Milliampere pro Quadratzentimeter.

Die Po-Abscheidung läßt sich auch ohne Anwendung einer Stromquelle an einer Einzelelektrode bewerkstelligen. Empfehlenswert ist das Hineinhängen eines Kupferbleches in die an Po angereicherte Radiobleilösung; in diesem Fall ebenso wie in dem einer Elektrolyse ist es von Vorteil, die Lösung kräftig zu rühren. Nach 24 Stunden erhält man an der Cu-Elektrode eine Ausbeute von über 80%, die ungefähr ebenso gut ist, wie die durch Elektrolyse erzielte, falls das oben angegebene Kathodenpotential angewendet wird.

Wenn das Po nur frei von Pb, aber nicht frei von Ra*E* erhalten werden soll, kann man auch folgende Methode anwenden. Man setzt der Radiobleinitratlösung gerade so viel konzentrierte HNO_3 zu, daß sich auch bei starkem Strom (bis etwa 0·1 A) Pb nicht mehr kathodisch als Metall abscheiden kann; die notwendige Säuremenge hängt außer von der Stromstärke noch von der Oberfläche der gewählten Elektrode, der Konzentration, der Temperatur und der Rührung der Lösung ab, läßt sich aber in jedem Fall leicht durch Beobachtung der Pt-Blechkathode feststellen, die ihren Glanz schon bei Abscheidung sehr geringer Bleimengen verliert. Unter Bedingungen, bei denen das Blei nur mehr anodisch als Superoxyd niedergeschlagen wird, setzt sich die Hauptmenge des Po noch an der Kathode ab.

Die Anreicherung der Radiobleilösung an Po kann außer durch Umkrystallisieren auch mittels Dialyse durch einen Pergamentschlauch erfolgen;[1] in diesem Fall darf die Lösung aber nicht viel freie HNO_3 enthalten, da in stark saurer Lösung auch ein großer Teil des Poloniums die Wände des Schlauches passiert.

Das Loslösen des Po von den Platinblechen durch Kochen mit Säuren gelingt nur unvollständig und bei den Cu-Elektroden

[1] F. Paneth, Mitteil. a. d. Institut f. Radiumforschung XXXIV.

ist dieses Verfahren wegen der Löslichkeit des Cu überhaupt nicht anwendbar; leicht und quantitativ läßt es sich aber durch Destillation bei etwa 1000° entfernen; die zurückbleibende Menge beträgt nur etwa 1 pro Mille. Wir destillierten in einem Quarzrohr unter Anwendung eines schwachen CO_2 oder H_2-Stromes und fanden, daß das Po sich nicht etwa vollständig an den auf Zimmertemperatur gehaltenen Partien des Rohres niederschlägt, sondern sich noch in einem zur Ableitung des CO_2 dienenden engen Schlauch in nicht unbeträchtlicher Menge gegen 2 Meter weit fortbewegt. Ein Mittel, das gesamte Po wiederzugewinnen, fanden wir aber in dem Hineinhängen eines Platinbleches in den kälteren Teil des Rohres. (Die Temperatur der Quarzröhre betrug in der Höhe, in der das Pt-Blech angebracht war, zwischen 700 und 900°); fast das ganze im untern, heißeren Teil des Rohres abdestillierte Po schlägt sich unter diesen Umständen auf dem Pt-Blech nieder, obwohl dessen Oberfläche nur einen Bruchteil der Oberfläche des Quarzrohres ausmacht; daß hier tatsächlich eine spezifische Wirkung des Pt vorliegt, geht besonders klar daraus hervor, daß ein anderes Metallblech, neben dem Pt-Blech in dieselbe Tiefe gehängt, nur einen sehr geringen Teil des Po abfängt. Bei einem Versuch wurden etwas über 80 Einheiten Po der Destillation unterworfen; auf einem in die Röhre gehängten Goldblech fanden sich zwei Einheiten wieder, während ein genau gleichgroßes Pt-Blech in derselben Tiefe 78 Einheiten abgefangen hatte. Kupfer oder Nickel gleichzeitig mit dem Pt in die Röhre gehängt, zeigten auch nur wenige Prozent der Aktivität des Pt; Palladium dagegen wirkt noch kräftiger als Pt, das Verhältnis der Aktivitäten betrug bei einem Versuch 52 : 7.[1]

Man besitzt demnach in diesem Verfahren ein Mittel, das Po mit sehr geringen Verlusten durch mehrmalige Destillation

[1] B. Brauner (Monatshefte *10*, 421 [1889]), hat durch Leiten von Telluridampf über glühende Metalle Tellursilber, Tellurgold und Tellurkupfer dargestellt, die Übergänge von Legierungen zu Verbindungen nach festen Verhältnissen zeigten. Eine besondere Neigung des Tellurs, sich mit Platin zu verbinden, scheint bisher nicht beobachtet worden zu sein. Die obige Erscheinung steht möglicherweise mit dem Wasserstoffgehalt des Platins, beziehungsweise Palladiums, in Zusammenhang.

vollständig von Verunreinigungen zu befreien; und da wir auf elektrochemischem Wege eine sehr gute Ausbeute des Po aus Radioblei erzielen können, hoffen wir es in genügender Menge und Reinheit darstellen zu können, um eine spektroskopische Beobachtung zu ermöglichen.

Über Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazoessigester

von

Ernst Zerner.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1913.**)[1]

Der Entdecker des Diazoessigesters, Th. Curtius, hat diesem interessanten Körper eine ringförmige Struktur (I) zugeschrieben und als ein Jahrzehnt später v. Pechmann[2] die so überaus reaktionsfähige Muttersubstanz des Diazoessigesters, das Diazomethan, auffand, zögerte er nicht, ihm die analoge Konstitution (II) zu erteilen:

I

II

Beide Formeln sind durch lange Zeit in Geltung geblieben und erst vor kurzem hat zunächst Angeli[3] in einer wenig

[1] Während des Niederschreibens dieser Mitteilung erschien in der Nummer der Chemical News vom 23. Mai eine ganz kurze Notiz über eine am 1. Mai der Chemical Society vorgelegte Arbeit von Forster und Cardwell. Diese bisher nicht erschienene Arbeit behandelt die Einwirkung von Magnesiumjodmethyl und Phenylmagnesiumbromid auf Diazocampher und Diazodesoxybenzoin und die Verfasser kommen auch zu dem Schluß, daß die von Thiele vorgeschlagene offene Formel für die aliphatischen Diazoverbindungen wahrscheinlicher ist.

[2] B. *27*, 1888 (1894).

[3] R. A. L. 20, I, 626 (1911).

beachteten und im Zentralblatt gar nicht referierten Bemerkung und bald darauf, unabhängig von ihm, Thiele[1] in einer ausführlichen Publikation darauf hingewiesen, daß man dem Diazomethan, beziehungsweise Diazoessigester mit mehr Recht statt der ringförmigen Diazo-, eine offene Diazoniumformel zuweisen solle:

$$\overset{V\ \ III}{CH_2=N\equiv N} \text{ beziehungsweise } \overset{V\ \ III}{C_2H_5OOCCH=N\equiv N}$$

In der letzten Zeit hat man sich im allgemeinen dieser neuen Anschauung akkommodiert,[2] gegen die irgendwelche experimentelle chemische Bedenken auch kaum vorgebracht werden konnten. Hingegen sind aus physikalischen Gründen Hantzsch und Lifschitz[3] wiederum zu der alten Formel zurückgekehrt, da sie bei der Untersuchung des Absorptionsspektrums des Diazoessigesters zu einer Kurve gelangten, die wohl den Azokörpern, aber keineswegs den Diazoniumverbindungen entsprach.

In der oben erwähnten Mitteilung weist J. Thiele auch darauf hin, daß nicht nur dem Diazomethan und Diazoessigester, sondern auch der diesen beiden Verbindungen sehr nahestehenden Stickstoffwasserstoffsäure die Diazoniumformel zugehöre und daß auch gewisse Reaktionen des Stickoxyduls mit ihr recht gut in Einklang ständen, so daß man diesem sehr wohl die Formel $0=N\equiv N$ erteilen könnte.

Dimroth[4] hat in einer Reihe glänzender Arbeiten die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Azide studiert und ist dabei zu Diazoamidoverbindungen gelangt, die ja früher, soweit sie nicht rein aromatischer Natur waren, nicht zugänglich waren.

---

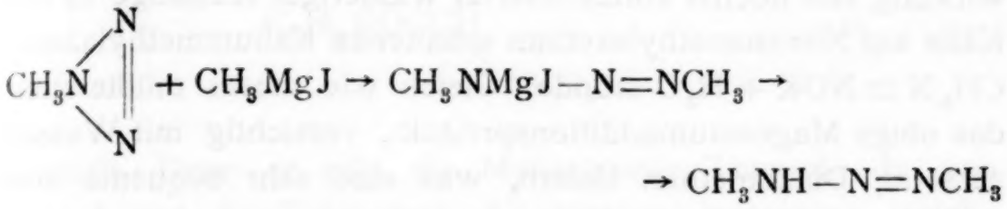
[1] B. *44*, 2522 (1911); B. *44*, 3336 (1911).

[2] z. B. Darapsky und Prabhakar, B. *45*, 1657 (1912); B. *45*, 2619 (1912). Staudinger und Kupfer, B. *45*, 502 (1912).

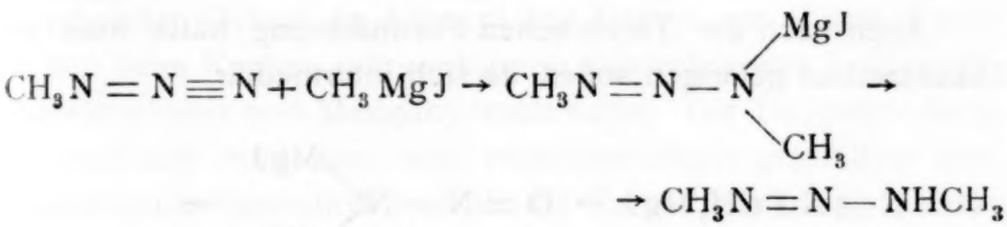
[3] B. *45*, 3022 (1912).

[4] B. *36*, 909 (1903); B. *38*, 670 (1905); B. *39*, 3905 (1906).

Er formuliert die Reaktion, etwa zwischen Methylazid und Methylmagnesiumjodid, folgendermaßen:[1]



während nach Thiele[2] die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:



Wie man leicht sieht, gelangt man nach beiden Formulierungen zu gleichen Endprodukten auch dann, wenn das Alkyl des Azids von dem der Organomagnesiumverbindung verschieden ist, da die Verbindungen $RNHN=NR_1$ und $RN=NNHR_1$ identisch sind; denn Dimroth[3] konnte zeigen, daß aus Phenylazid und Naphtylmagnesiumbromid die gleiche Verbindung entsteht wie aus Naphtylazid und Phenylmagnesiumbromid.

Ich habe zunächst untersuchen wollen, ob das Stickoxydul, was übrigens von vornherein bei dessen bekannter Reaktionsträgheit nicht anzunehmen war, strukturell in irgendwelchem Zusammenhange mit dem Diazomethan und den anderen in Frage stehenden Körpern steht. Würde dasselbe etwa mit Methylmagnesiumjodid in Reaktion treten, so könnte man zu einem sehr wertvollen und interessanten Ergebnis gelangen. Es sollte sich primär entsprechend der ersteren Formulierung

$$JMgO-N=NCH_3$$

[1] B. *39*, 3906 (1906).

[2] B. *44*, 2525 (1911).

[3] Dimroth, Eble und Gruhl, B. *40*, 2395 (1907). An dieser Stelle finden sich auch noch andere Beispiele.

also ein Körper bilden, der in nahem chemischen Zusammenhang mit dem von Hantzsch und Lehmann[1] bei der Einwirkung von höchst konzentrierter wässeriger Kalilauge in der Kälte auf Nitrosomethylurethan erhaltenen Kaliummethylazotat $CH_3N=NOK + H_2O$ stünde. Gleich wie dieses müßte auch das obige Magnesiumadditionsprodukt, vorsichtig mit Wasser zersetzt, Diazomethan liefern, was eine sehr bequeme und einfache Darstellung dieses interessanten und wichtigen Körpers und vielleicht auch seiner Homologen ermöglicht hätte.

Auch nach der Thiele'schen Formulierung hätte man zu Diazomethan gelangen sollen, da sich intermediär

$$O=N\equiv N+CH_3MgJ \rightarrow O=N-N\begin{matrix}\diagup MgJ\\ \diagdown CH_3\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow O=N-NHCH_3$$

ein kaum beständiges Nitrosamin eines primären Amins gebildet hätte, das wohl im Augenblick seiner Entstehung Wasser abgespalten und Diazomethan geliefert hätte.

Wie vorauszusehen war, hat sich jedoch diese Möglichkeit nicht erfüllt. Das Stickoxydul reagiert mit der ätherischen Lösung von Magnesiumjodmethyl nicht, weder wenn man längere Zeit eine mit Stickoxydul gesättigte Grignardlösung stehen läßt, noch wenn man erwärmt. Es kann also mit dem Diazomethan und Diazoessigester nichts zu tun haben.

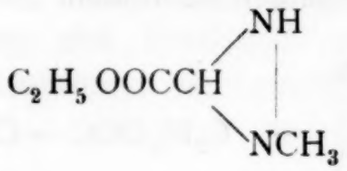
Hingegen reagieren die beiden letzteren Körper außerordentlich lebhaft mit Organomagnesiumverbindungen. Aus Diazoessigester und Magnesiumjodmethyl erhielt ich einen Körper, der seiner analytischen Zusammensetzung und seinen Spaltungsprodukten nach, entweder das Methylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters:

$$C_2H_5OOCCH=N-NHCH_3$$

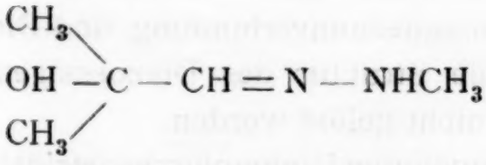
---

[1] B. *32*, 897 (1902). Zu dem gleichen Endprodukt (Diazomethan) müßte ein dem Thiele'schen Methylisoazotat (Ann. *376*, 253 [1910]) analog zusammengesetztes Magnesiumadditionsprodukt führen.

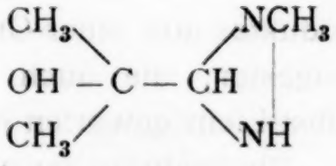
oder den N-Methylhydraziessigsäureäthylester[1]



darstellt. Denn er gibt die Molisch'sche Thymol-, die von Baur,[2] und die Tollens'sche Naphtoresorcinreaktion, welche von Mandel und Neuberg[3] auch für Glyoxylsäure als gültig gefunden wurde, zeigt bei der Analyse den dieser Formel entsprechenden Gehalt an Äthoxyl und Methyl am Stickstoff und zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glyoxylsäureäthylester und Methylhydrazinsulfat. Die Doppelbindung am Stickstoff muß also weit reaktionsfähiger gegenüber dem Magnesiumhalogenalkyl sein als die Karbäthoxylgruppe; denn nur dadurch kann der gewiß seltene, eigentlich ganz vereinzelte Fall der Isolierung eines Reaktionsproduktes, in dem die Karbäthoxylgruppe unangegriffen bleibt, zustande kommen. Als Nebenprodukt entsteht ein Öl, das bei der Spaltung mit Säuren gleichfalls Methylhydrazin liefert, während das zweite Reaktionsprodukt nicht sichergestellt werden konnte. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß es das entsprechende Derivat des Oxyisobutyraldehyds, also entweder dessen Methylhydrazon (I) oder das N-Methyldimethyloxymethylhydrazimethylen (II) darstellt.



I



II

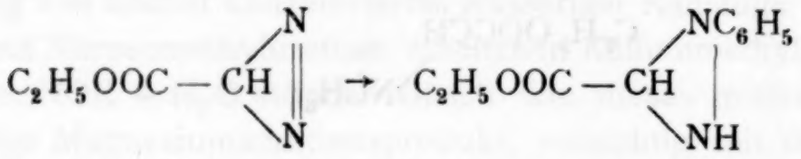
Um zwischen den beiden Formulierungen zu entscheiden, untersuchte ich die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Diazoessigester, weil ich hoffte, hierbei entweder auf das

[1] Nomenklatur nach Curtius J. pr. [2], *44*, 96 (1891).

[2] B. *46*, 856 (1913).

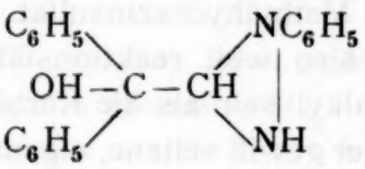
[3] Biochem. Zeitsch. *13*, 148 (1910).

bereits dargestellte Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters[1] oder auf ein Isomeres desselben zu stoßen.

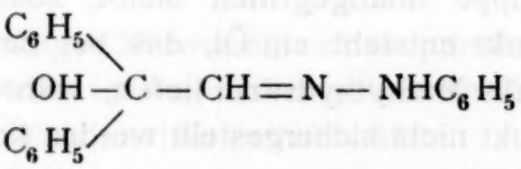


$$C_2H_5OOC-CH=N\equiv N \rightarrow C_2H_5OOC-CH=N-NHC_6H_5$$

Tatsächlich erhielt ich bei dieser Reaktion einen Körper vom Schmelzpunkt 132°, der jedoch nicht das gesuchte Produkt, sondern das analoge Derivat des Diphenyloxyacetaldehyds darstellt:



beziehungsweise



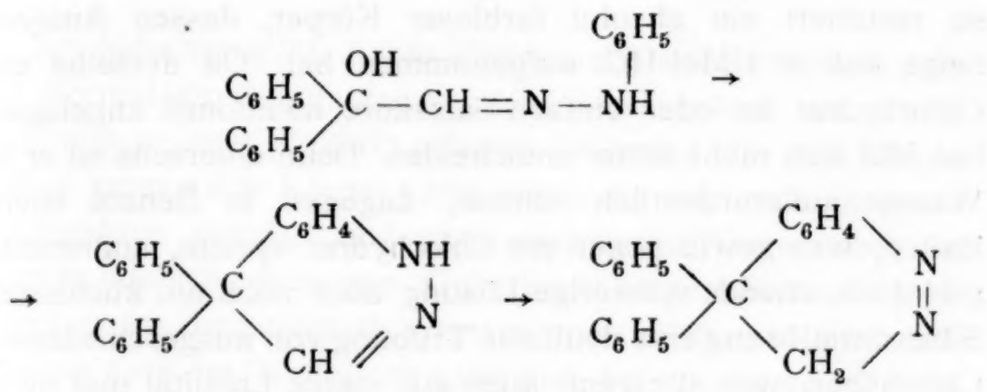
Das Hauptprodukt der Reaktion bildete ein carbylaminartig reagierendes Öl, aus dem sich ein krystallisierendes Produkt außer dem bereits erwähnten nicht gewinnen ließ. Es konnte auf diesem Wege also die Frage nach der Natur des Produktes aus einer Organomagnesiumverbindung und Diazoessigester, die auch auf die Struktur des Diazoessigesters selbst Licht geworfen hätte, nicht gelöst werden.

Die Spaltung des oben erwähnten Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazons mit verdünnter Schwefelsäure, durch welche ich zum Diphenyloxyacetaldehyd gelangen wollte, verläuft nicht in dieser Richtung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure resultiert nämlich ein roter Körper, der eigentliche basische Eigenschaften nicht zeigt und dem Ergebnis der Analyse entsprechend 1 Mol Wasser weniger enthält als das

[1] Steyrer und Seng, M. *17*, 630 (1896); v. Pechmann, B. *29*, 2163 (1896).

Ausgangsmaterial. Am wahrscheinlichsten ist, daß unter Wasserabspaltung Ringschluß eingetreten ist, der je nach der Konstitution des Produktes aus Diazoessigester und Phenylmagnesiumbromid zu verschiedenen Produkten führen kann.

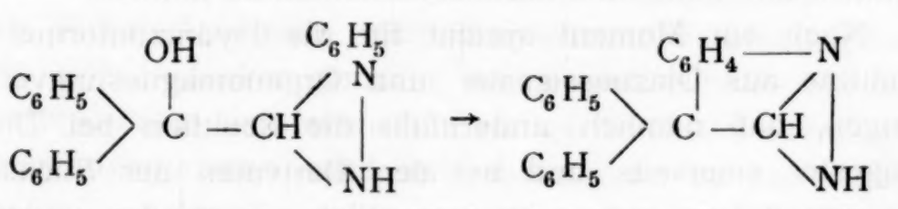
I.



Man würde nach Gleichung I zu einem dem Cinnolin,[1] respektive Dihydrocinnolin nahestehenden Produkt gelangen. Allerdings ist das Cinnolin stark und das am Stickstoff hydrierte Dihydrocinnolin noch etwas basisch und beide farblos. Aber durch die Einführung der beiden Phenylgruppen könnte gewiß die Basizität herabgesetzt, ebenso wie die Farbe vertieft werden. Daß letzteres gewiß möglich ist, beweist die schwefelgelbe Farbe des allerdings noch ausgeprägten basischen Charakter zeigenden Phenylcinnolins.[2]

Nach der ringförmigen Formulierung des Ausgangsmaterials:

II.



würde man zu einem bicyclischen System gelangen, das einerseits ein Dihydrindol repräsentieren würde.

---

[1] Busch und Rast, B. *30*, 524 (1897).

[2] Stoermer und Fincke, B. *42*, 3124 (1909).

Dieser unter Wasserabspaltung entstandene Körper gibt schon in den geringsten Spuren mit konzentrierten Mineralsäuren eine viel tiefer rote Farbe als er selbst besitzt. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit alkoholischer Salzsäure, so sieht man zunächst dieselbe Erscheinung. Dunstet man diese Lösung im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure ein, so resultiert ein absolut farbloser Körper, dessen Analyse zeigt, daß er 1 Mol HCl aufgenommen hat. Ob derselbe ein Chlorhydrat ist oder einfach Salzsäure additionell angelagert hat, läßt sich nicht sicher entscheiden. Denn einerseits ist er in Wasser außerordentlich schwer, dagegen in Benzol leicht löslich, was gewiß gegen ein Chlorhydrat spricht, andrerseits gibt die kochende wässerige Lösung doch noch mit kochender Silbernitratlösung eine deutliche Trübung von ausgeschiedenem Chlorsilber, was übrigens auch auf starke Labilität und nicht gerade auf den ionisierten Zustand des Chlors zurückgeführt werden kann.

Wahrscheinlicher ist wohl, daß der rote Körper nach Formulierung I entstanden ist, da in dem nach II. gebildeten Körper eine doppelte Bindung nicht vorkommt und eine chromophore Gruppierung fehlt. Wahrscheinlich ist daher auch, daß der Ausgangskörper ein Hydrazon und nicht eine Hydraziverbindung ist, so daß dementsprechend auch dem Diazoessigester die offene Diazoniumformel zugehören würde. Ich will mich jedoch so lange nicht definitiv äußern, als nicht mehr experimentelles Material geliefert ist. Ich habe mit Herrn G. Wechsberg das nähere Studium dieses Körpers aufgenommen und hoffe bald darüber berichten zu können.

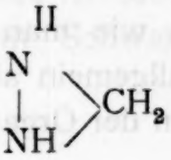
Noch ein Moment spricht für die Hydrazonformel der Produkte aus Diazoessigester und Organomagnesiumverbindungen, daß nämlich andernfalls die Reaktion bei Diazoessigester einerseits und bei den Derivaten der Stickstoffwasserstoffsäure andrerseits wesentlich verschieden verlaufen müßte, während doch die nahe Verwandtschaft beider Körper unbestreitbar ist.

Andrerseits muß ich auch darauf hinweisen, daß ich bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Diazomethan zu einem Körper gelangt bin, der entweder das noch unbe-

kannte Benzylhydrazon des Formaldehyds (I) oder das Benzylhydrazimethylen (II) repräsentieren muß.

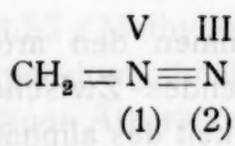
I $C_6H_5CH_2NHN=CH_2$

II



Ich habe versucht, diesen Körper auch aus Benzylhydrazin und Formaldehyd aufzubauen, bin dabei jedoch zu einem wesentlich anderen Produkt gelangt. Während der aus Diazomethan hergestellte Körper völlig beständig ist, auch längeres Aufbewahren verträgt und gute analytische Werte liefert, ist letzterer ähnlich dem von Curtius[1] hergestellten Benzylhydrazon des Benzaldehyds überaus zersetzlich und gibt, unmittelbar nach der Darstellung analysiert, bereits viel zu niedrige Stickstoffwerte.

Es ist also leider nicht gelungen, mit aller Sicherheit zwischen der offenen und der ringförmigen Struktur der Einwirkungsprodukte von Organomagnesiumverbindungen auf Diazomethan und Diazoessigester und damit der Struktur dieser Körper selbst zu entscheiden, wenn auch die offene Formel sehr wahrscheinlich gemacht worden ist. Doch möchte ich immerhin darauf hinweisen, daß die von Thiele vorgeschlagene Formel

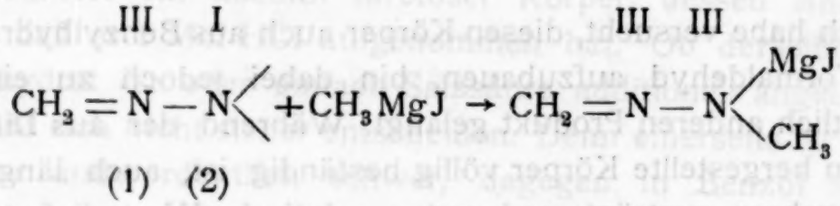


manches Unwahrscheinliche hat. Der in ihr angenommene fünfwertige Stickstoff in einer nicht ionisierbaren Verbindung hat Thiele selbst Bedenken gemacht, welche sein Hinweis auf die Nitroverbindungen, in denen fünfwertiger Stickstoff allerdings allgemein angenommen wird, mir nicht ganz zu zerstreuen scheint.

Auch die Addition des Magnesiumhalogenalkyls an den dreiwertigen Stickstoff (2) läßt sich nur so erklären, daß gleichzeitig die Wertigkeit des anderen Stickstoffes (1) auf 3 herab-

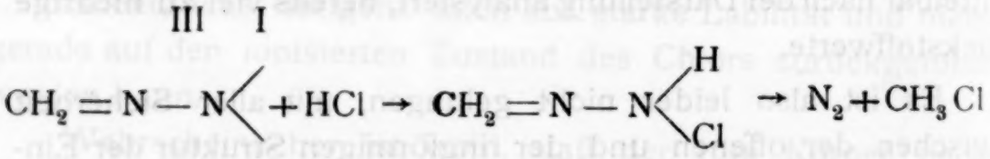
[1] J. pr. [2] *62*, 96 (1900).

sinkt. Viel einfacher und wenn das auch paradox klingen mag, unseren heutigen Strukturanschauungen mehr entsprechend erschiene es mir, den Stickstoff (2) als einwertig anzunehmen, ähnlich wie man in den Carbylaminen den einen Kohlenstoff heute allgemein als zweiwertig ansieht. Damit wäre auch die Addition der Organomagnesiumverbindung glatt erklärt.

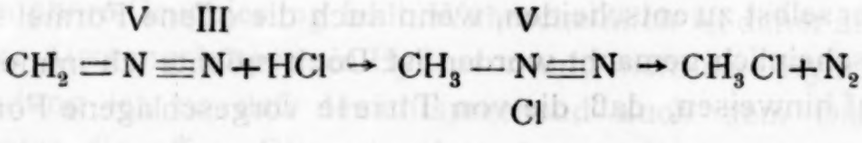


(1) (2)

Die Einwirkung von Salzsäure würde dann nach folgendem Schema verlaufen:



Thiele formuliert die Reaktion nach der Gleichung:



nimmt also ein vollkommen den aromatischen Diazoniumverbindungen entsprechendes Zwischenprodukt aus. Gerade die absolute Unbeständigkeit des aliphatischen Produktes weist darauf hin, daß es anders konstituiert ist, als die korrespondierende aromatische Verbindung und dieser Anforderung würde die erste Formulierung entsprechen.

So wie es Curtius gelungen ist, aus Diazoessigester, beziehungsweise dessen Reduktionsprodukten, zum ersten Male das Hydrazin herzustellen, scheint die Möglichkeit gegeben, die Einwirkungsprodukte von Magnesiumhalogenalkylen auf Diazoessigester zur Darstellung der monoalkylsubstituierten Hydrazine zu verwerten, was in manchen Fällen gewiß von Interesse sein wird, da diese Körper oft nur sehr schwierig zugänglich oder — all das betrifft natürlich nur die Derivate

der Fettreihe — noch nicht erhalten sind. Aus Äthylmagnesiumjodid und Diazoessigester, wobei übrigens ein krystallisiertes Produkt noch nicht gefaßt werden konnte, erhielt ich tatsächlich durch Spaltung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure Äthylhydrazinsulfat.

Experimenteller Teil.

Stickoxydul und Magnesiumjodmethyl. In zwei Versuchen wurde in eine aus 1 *g* Magnesium und Jodmethyl bereitete Lösung 2 bis 3 *l* trockenes Stickoxydulgas eingeleitet. Es wurde zunächst mit Eis gekühlt, wobei sehr viel Lustgas vom Äther absorbiert wurde. In dem einen Fall wurde dann nach $^1/_2$ Stunde erwärmt und das Stickoxydul wieder ausgetrieben, im anderen das Eis schmelzen und die Flüssigkeit etwa 5 Stunden in diesem Zustand stehen gelassen. Irgendwelche Veränderung war in keinem Falle zu bemerken. Bei der Zersetzung durch Zutropfen von Eiswasser konnten nur die normalen Erscheinungen beobachtet werden, wie bei der Zersetzung eines Magnesiumhalogenalkyls. Die abgedunstete ätherische Lösung hinterließ keinerlei Rückstand. Es ist also in keinem Fall Reaktion eingetreten.

Diazoessigester und Magnesiumjodmethyl. In eine aus 5 *g* Magnesium und 35 *g* Methyljodid in üblicher Weise bereitete Lösung von Magnesiumjodmethyl werden 10 *g* mit dem doppelten Volum trockenen Äthers verdünnter Diazoessigester unter Eiskühlung zutropfen gelassen. Es tritt sehr heftige Reaktion ein und die Flüssigkeit gerät, wenn man nicht sehr langsam zufließen läßt, trotz der energischen Kühlung ins Sieden. Alsbald hat sich das Reaktionsprodukt tief braun gefärbt, ohne daß sich eine wesentliche Menge Niederschlag ausscheidet. Nachdem aller Diazoessigester zugegeben ist, wird noch kurze Zeit stehen gelassen und dann in eine eisgekühlte Lösung von 50 *g* Chlorammonium, die mit etwa 10 *cm*^{3} 22prozentigem Ammoniak[1] versetzt wird, unter heftigem Rühren

[1] Um die sauer reagierende Chlorammonlösung zu neutralisieren. Siehe Dimroth, B. *38*, 671 (1905).

eingegossen. Der Äther wird abgehoben und die wässerige Lösung im Apparat nach Schacherl erschöpfend mit Äther extrahiert. Die vereinigten mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösungen hinterlassen reichlich Krystalle, die in ein Öl eingebettet sind. Der Ätherrückstand riecht deutlich mäuseartig, ähnlich wie Acetamid. Man destilliere bei nicht zu hoher Temperatur, da die Substanz mit Ätherdämpfen etwas flüchtig ist (Geruch). Durch Verreiben mit kaltem Alkohol oder Äther lassen sich die Krystalle größtenteils von dem anhaftenden Öl befreien. Ausbeuten an demselben 3 bis 4 *g*, also zirka 30% der Theorie.

Dieser Körper, der bei langsamem Abdunsten seiner alkoholischen Lösung in zentimeterlangen Nadeln erhalten wird, ist in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht, in Petroläther nicht löslich. Auch in Wasser löst er sich recht beträchtlich und kann sehr gut aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Aus Benzol umkrystallisiert, ist er nahezu farblos und zeigt den Schmelzpunkt 91 bis 92°. Er gibt die Molisch'sche Thymolreaktion, Rotfärbung mit konzentrierter H_2SO_4 und 15prozentiger alkoholischer Thymollösung und die Naphtoresorcinreaktion von Tollens. Er reduziert kräftig ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung und rötet fuchsin-schwefelige Säure beim Kochen. Metallverbindungen scheint der Körper nicht zu liefern, denn die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischem Silbernitrat keinen Niederschlag. Auch auf Zusatz von Ammoniak und Erwärmung tritt keine Veränderung ein, erst bei Anwesenheit von sehr wenig Kalilauge erfolgt momentan Reduktion.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz lieferte folgende Resultate:

I. 5·89 *mg* Substanz gaben nach Pregl 9·94 *mg* Kohlensäure und 3·66 *mg* Wasser.

II. 5·62 *mg* Substanz gaben nach Pregl 9·55 *mg* Kohlensäure und 3·56 *mg* Wasser.

III. 4·605 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·862 cm^3 Stickstoff (20°, 743 *mm*).

IV. 4·96 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·925 cm^3 Stickstoff (21°, 754 *mm*).

V. 6·22 *mg* Substanz gaben nach Pregl 1·166 cm^3 Stickstoff (20·5°, 755 *mm*).

VI. 4·30 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·7987 cm^3 Stickstoff (21°, 759 *mm*).

VII. 6·705 *mg* Substanz gaben nach Zeisel (in der Anordnung von Pregl) 12·02 *mg* Jodsilber.

VIII. 0·2131 *g* Substanz gaben nach Herzig und Meyer 0·3844 *g* Jodsilber.[1]

In 100 Teilen:

	Gefunden							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C	46·03	46·34	—	—	—	—	—	—
H	6·95	7·09	—	—	—	—	—	—
N	—	—	21·32	21·48	21·63	21·54	—	—
OC_2H_5	—	—	—	—	—	—	34·43	—
CH_3 (am Stickstoff)..	—	—	—	—	—	—	—	11·54

	Berechnet für $C_5H_{10}O_2N_2$
C	46·16
H	7·69
N	21·54
OC_2H_5	34·61
CH_3 (am Stickstoff)..	11·54

Dieses krystallisierte Produkt der Reaktion entspricht also, wie die analytischen Resultate beweisen, in seiner Zusammensetzung dem Methylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters oder dem N-Methylhydraziessigsäureäthylester. Um die Ausbeute an diesem Körper, in welchem die Karbäthoxylgruppe des Diazoessigesters unangegriffen bleibt und welches zweifelsohne das erste Einwirkungsprodukt der Reaktion bildet, zu erhöhen, habe ich versucht, genau 1 Mol Magnesiumjodmethyl auf 1 Mol Diazoessigester in Reaktion zu bringen, einmal auch in der Weise, daß ich die ätherische Lösung der Organomagnesiumverbindung in die Diazoessigesterlösung unter heftigem Schütteln einfließen ließ. Das Reaktionsbild war das gleiche, wie oben beschrieben, und die Ausbeute keine bessere. Es blieb vielmehr etwas Diazoessigester unangegriffen, wie an dem Geruch leicht zu erkennen war.

Um die Konstitution dieses Körpers einwandfrei nachzuweisen, wurde derselbe mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

[1] Das Jodsilber, das aus dem Äthoxyl stammte, ging bei dieser Bestimmung verloren.

Zu bemerken ist, daß er wesentlich beständiger ist, als die Hydraziessigsäure, da er beim Umkrystallisieren aus Wasser absolut unverändert bleibt, während Curtius[1] von der Hydraziessigsäure sagt, daß sie nur in kalter, schwach alkalischer Lösung beständig sein dürfte, und die daher in freiem Zustand nicht gefaßt werden konnte. Auch verdünnte Schwefelsäure in der Kälte wirkt nur sehr langsam ein, hingegen läßt er sich durch wenige Minuten langes Kochen mit diesem Reagens glatt in Glyoxylsäureäthylester und Methylhydrazinsulfat spalten.

Zum Nachweise des ersteren wurde der Körper mit wenig zweinormaler Schwefelsäure gekocht, erkalten lassen und da sich etwas Öl ausgeschieden hatte, das wohl ein Zersetzungsprodukt des Glyoxylsäureesters darstellte, die Reaktionsflüssigkeit ausgeäthert. Dann wurde mit Natriumacetat und Benzaldehyd versetzt, gelinde erwärmt und geschüttelt, um das Methylhydrazin größtenteils zur Abscheidung zu bringen. Nach längerem Stehen wurde zur Entfernung des Benzylidenmethylhydrazins und des überschüssigen Benzaldehyds abermals ausgeäthert und die übrigbleibende wässerige Lösung mit Natriumacetat und Phenylhydrazinchlorhydrat versetzt und einige Zeit am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten hatte sich das Phenylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters in hübschen gelblichen Nadeln ausgeschieden, die, einmal aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert, bei 129 bis 130° schmolzen. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid oder Kaliumbichromat violettrot wird.[2]

5·245 *mg* bei 70° getrockneter Substanz gaben nach Pregl 0·691 cm^3 Stickstoff (21°, 749 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$
N	15·07	14·60

[1] Curtius und Jay, B. *27*, 777 (1894). Diese größere Beständigkeit ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Karboxylgruppe esterifiziert ist.

[2] v. Pechmann, B. *29*, 2163 (1896) gibt als Schmelzpunkt an 130 bis 131°, Steyrer und Seng, M. *17*, 630 (1896) geben an 127° (korr.). Irrtümlicherweise ist letztere Angabe in Beilstein IV, 700 mit 137° referiert.

Zum Nachweis des Methylhydrazins wurde der Körper mit etwas mehr als der berechneten Menge Normalschwefelsäure zirka 5 Minuten gekocht. Dann wurde erkalten gelassen, ausgeäthert und die wässerige Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Beim Anrühren des Rückstandes mit kaltem Alkohol erhielt man reichlich Krystalle, die abgesaugt und in wenig Wasser aufgenommen wurden. Die abgedunstete Lösung hinterließ prächtige Nadeln, leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, vom Schmelzpunkt 142°. Die wässerige Lösung gibt beim Kochen mit Formaldehyd Gelb-, beim Versetzen mit Kaliumnitrit und Eisenchlorid Violettfärbung.[1]

Acetylierung. 0·5 *g* des Körpers aus Diazoessigester und Magnesiumjodmethyl werden 5 Minuten mit 5 *cm*³ Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Erkalten fällt nichts aus, auch nicht beim Eingießen in viel Wasser. Daher wird die Lösung auf dem Wasserbad stark eingeengt und schließlich im Vakuum über Kali und Schwefelsäure abdunsten gelassen. Es hinterbleiben nach dem Aufstreichen des Rückstandes auf Ton schneeweiße Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht, in Petroläther etwas schwerer löslich sind. Aus heißem Ligroin umkrystallisiert zeigen sie den Schmelzpunkt 67 bis 69°. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 6·24 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·882 *cm*³ Stickstoff (19°, 740·5 *mm*).

II. 2·69 *mg* Substanz gaben nach Zeisel (Anordnung von Pregl) (3·69 *mg* Jodsilber).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_7H_{12}O_3N_2$
N	16·10	—	16·28
OC_2H_5	—	26·35	26·17

Das bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Diazoessigester neben dem eben beschriebenen Methylhydrazon

[1] Thiele B. *42*, 2580 (1909).

des Glyoxylsäureäthylesters entstandene Öl ließ sich nicht reinigen. Es wurde daher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten, die Lösung ausgeäthert und die wässerige Flüssigkeit auf dem Wasserbad abgedampft. Sie hinterließ Methylhydrazinsulfat, das in der oben beschriebenen Weise mit Sicherheit identifiziert wurde. Der Ätherrückstand, der den Dimethyloxyacetaldehyd (Oxyisobutyraldehyd) hätte enthalten sollen, reduzierte zwar ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung, rötete fuchsin-schwefelige Säure, gab jedoch weder eine Bisulfitverbindung, noch ein krystallisiertes Phenylhydrazon oder Semicarbazon. Ich versuchte ihn daher qualitativ nach Franke[1] nachzuweisen, indem ich das Oxim darstellen, dieses durch Kochen mit Acetanhydrid zunächst anhydrisieren und das resultierende Nitril durch Soda in Blausäure und Aceton zerlegen wollte, welch letztere sich leicht hätten nachweisen lassen müssen. Indessen konnte ich keinen von beiden Körpern nachweisen und ich glaube annehmen zu dürfen, daß der gewiß sehr empfindliche Aldehyd durch das Kochen mit Schwefelsäure verändert worden ist.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Diazoessigester. 4 *g* Magnesium wurden mit 28 *g* Brombenzol und etwas Jod in Gegenwart von Äther in Reaktion gebracht und zur eisgekühlten Lösung 10 *g* mit Äther verdünnter Diazoessigester zufließen gelassen. Es tritt sehr heftige Reaktion ein, die Flüssigkeit färbt sich tiefbraun und es scheidet sich etwas gleichfarbiger Niederschlag aus. Die Reaktion läßt man etwa 10 Minuten andauern. Dann gießt man unter Rühren in eine mit Eis gekühlte Lösung von 50 *g* Chlorammon, die mit etwas Ammoniak versetzt ist. Die rotbraune ätherische Schicht wird abgehoben und die wässerige Lösung im Apparat nach Schacherl mit Äther extrahiert. Das Ausäthern mit der Hand ist unangenehm, weil sich an den Trennungsflächen beider Schichten große Mengen von Schmieren bilden. Die vereinigten ätherischen Lösungen, die mit Chlorcalcium getrocknet werden, hinterlassen einen sirupösen, stark

[1] M. *21*, 215 (1900).

carbylaminartig riechenden Rückstand, in dem nach einigem Stehen wenig Krystalle ausgeschieden sind. Durch Lösen in Benzol, Fällen mit Petroläther und längeres Stehenlassen bei 0° erhielt ich neben einer schmierigen Ausscheidung eine reichliche Menge von Krystallen (Spieße), die mechanisch von der Schmiere leicht abgetrennt werden konnten. Zur Reinigung wurden sie in Alkohol gelöst, filtriert und vorsichtig mit einigen Tropfen Wasser wieder gefällt. Die Substanz schied sich da in prachtvollen rechteckigen Platten oder auch in platten Nadeln ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt konstant bei 132°. Mit konzentrierter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure gibt der Körper schon in Spuren eine leuchtend rote Lösung, selbst bei längerem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure färbt er sich partienweise oberflächlich rot. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid oder Kaliumbichromat violettrot. In den üblichen organischen Solventien, ausgenommen Petroläther, ist er leicht, in Wasser unlöslich.

Die Ausbeute an diesem Körper ist sehr schlecht. Ich erhielt nach dieser Arbeitsmethode aus 10 *g* Diazoessigester zirka 2 *g* des krystallisierten Körpers, während der Rest Schmieren waren, die sich in keiner Weise reinigen ließen.[1]

Der bei 85° getrocknete Körper gab bei der Analyse die dem Phenylhydrazon des Diphenyloxyacetaldehyds, beziehungsweise der korrespondierenden Hydraziverbindung entsprechenden Werte.

I. 5·70 *mg* Substanz gaben nach Pregl 16·53 *mg* Kohlensäure und 3·17 *mg* Wasser.

II. 13·415 *mg* Substanz gaben nach Pregl 1·10 cm^3 Stickstoff (18°, 741·5 *mm*).

---

[1] Ich habe mit Herrn G. Wechsberg das Studium dieser Reaktion jetzt wieder aufgenommen und gefunden, daß bei Anwendung einer größeren Menge Magnesium (etwa 4 Mol) und der entsprechenden Quantität Brombenzol sich die Ausbeute wesentlich verbessern läßt. Wir erhielten aus 8 *g* Diazoessigester 4·5 *g* der oben beschriebenen Krystalle, nachdem dieselben zur Befreiung von Diphenyl bereits mit Ligroin ausgekocht worden waren.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}ON_2$
	I	II	
C	79·09	—	79·47
H	6·22	—	5·96
N	—	9·38	9·27

0·2071 *g* Substanz gaben 2 Stunden nach Zeisel mit Jodwasserstoffsäure erhitzt keine Spur Jodsilber; es ist also in diesem Körper die Karbäthoxylgruppe des Diazoessigesters bestimmt nicht mehr vorhanden. Im Kölbchen findet sich derselbe Körper, der auch bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entsteht und gleich unten beschrieben ist.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf diesen Körper. 1·1 *g* des Körpers aus Phenylmagnesiumbromid und Diazoessigester wurden mit der doppelten theoretischen Menge zirka 1 *n* Schwefelsäure 5 Minuten gekocht. Es ist bemerkenswert, daß die Reaktion erst nach einiger Zeit eintrat, was vielleicht auch damit zusammenhängt, daß die Substanz nicht gut benetzt wird. Die Krystalle sind dann zu einem roten Öl zusammengeschmolzen, das nach dem Erkalten zu einem Klumpen erstarrt, von dem leicht abgegossen werden kann. Man löst diesen in kochendem Alkohol und versetzt mit sehr wenig Wasser und läßt einige Zeit im Eisschrank stehen. Dann erhält man Kryställchen von roter Farbe, die nochmals in gleicher Weise gereinigt, bei 69 bis 70° schmelzen. Ausbeute 0·8 bis 0·9 *g*. Mit konzentrierter Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure geben sie schon in minimalen Mengen eine prächtige Rotfärbung, die alkoholische Lösung läßt sich durch Kochen mit Tierkohle nicht entfärben; mit alkoholischem Silbernitrat gibt sie auch auf Zusatz von Ammoniak keine Fällung. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig sehr leicht, in Petroläther etwas weniger leicht löslich. Die Lösungen fluoreszieren sehr schwach. In verdünnten Säuren ist der Körper unlöslich.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 5·21 *mg* Substanz gaben nach Pregl 16·01 *mg* Kohlensäure und 2·53 *mg* Wasser.

II. 10·626 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·944 cm^3 Stickstoff (22°, 745 *mm*).

III. 6·44 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·578 cm^3 Stickstoff (23°, 745 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$
	I	II	III	
C	83·81	—	—	84·51
H	5·43	—	—	5·64
N	—	10·08	10·14	9·87

Salzsäureadditionsprodukt. 0·2 *g* dieses roten Körpers werden in absolutem Alkohol gelöst und mit etwas gesättigter alkoholischer Salzsäure versetzt. Die Farbe wird tief dunkelrot, ohne daß ein Niederschlag auch bei starker Abkühlung ausfällt. Daher wird das Ganze im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk über Nacht abgedunstet. Am anderen Tage ist ein grünlicher Syrup zurückgeblieben, aus dem beim Verreiben mit Alkohol schneeweiße Nadeln erhältlich sind. Dieselben werden mit eiskaltem Alkohol gewaschen und das Filtrat neuerlich eingedunstet, wodurch man eine zweite Krystallisation erzielt. Ausbeute annähernd quantitativ.

Diese Krystalle geben mit konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure nur ganz schwache Rosafärbung, die vielleicht von minimalen Spuren anhaftenden Ausgangsmaterials herrührt. Im Kapillarrohr erhitzt sintern sie bei 160° stark zusammen, färben sich dunkel und schmelzen bei 167 bis 169° teilweise, völlig geschmolzen sind sie erst bei 225 bis 230°. Sie sind in Wasser außerordentlich wenig löslich, immerhin gibt eine mit Wasser aufgekochte Probe beim Versetzen mit kochender Silbernitratlösung deutliche Trübung von Chlorsilber. In Alkohol, Benzol und Eisessig ist der Körper außerordentlich leicht löslich, minder leicht in Äther. Die Lösungen sind schwach gelb und zeigen, speziell die alkoholische, schöne blaue Fluoreszenz. In Petroläther ist die Substanz unlöslich und man kann sie aus Benzollösung durch Petroläther in Form von feinen, silberweißen Nädelchen herausfällen. Analysiert wurde eine bei 80° getrocknete Probe.

I. 5·22 *mg* Substanz gaben nach Pregl 14·21 *mg* Kohlensäure und 2·14 *mg* Wasser.

II. 8·14 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·627 cm^3 Stickstoff (22°, 749 *mm*).

III. 6·66 *mg* Substanz gaben nach Pregl 3·14 *mg* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2Cl$
	I	II	III	
C	74·24	—	—	74·84
H	4·59	—	—	5·30
N	—	8·78	—	8·73
Cl	—	—	11·60	11·08

Äthylmagnesiumjodid und Diazoessigester. Bei der Einwirkung von Magnesiumäthyljodid (aus 41 *g* Jodäthyl und 6 *g* Mg) auf Diazoessigester (10 *g*), die in der vorstehend beschriebenen Weise ausgeführt wurde, erhielt ich ein braunes, syrupöses, etwas karbylaminartig riechendes Produkt, das auch nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank nicht krystallisierte. Es wurde mit 2 n-Schwefelsäure kurz aufgekocht, erkalten gelassen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterließ ein nicht unangenehm riechendes Öl, das ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung kräftig reduzierte und fuchsin-schwefelige Säure beim Kochen rötete. Eine Bisulfitverbindung gab es nicht, ebensowenig konnte ein krystallisiertes Hydrazon, Semicarbazon oder Oxim erhalten werden.

Die wässerige Lösung hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad einen braunen Syrup, der beim Anreiben mit Alkohol reichlich Krystalle lieferte. Gewicht zirka 3 *g*. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, lieferten sie silberweiße, flache rhombische Tafeln. Mit Formaldehyd gekocht gab dieser Körper Gelbfärbung. Der Schmelzpunkt ist unscharf; die Krystalle sintern bei 105° und schmelzen bei 110 bis 120°.[1] Die Analyse beweist, daß Äthylhydrazinsulfat vorliegt.

6·085 *mg* bei 80° getrockneter Substanz gaben nach Pregl 0·955 ^3cm Stickstoff (18°, 750 *mm*).

[1] E. Fischer [Ann. *199*, 291 (1879)] gibt für Äthylhydrazinsulfat keinen Schmelzpunkt an.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5NH.NH_2.H_2SO_4$
N	18·15%	17·72%

Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Diazomethan. In eine aus 1·25 *g* Magnesium und der entsprechenden Menge Benzylchlorid bereitete Lösung wurde unter Eiskühlung Diazomethan aus 10 cm^3 Nitrosomethylurethan eindestilliert, wobei lebhafte Reaktion eintrat. Man ließ dann 2 Stunden in schmelzendem Eis stehen. Dann wurde in Eis gekühlte, mit etwas Ammoniak versetzte Chlorammonlösung unter kräftigem Rühren eingegossen und noch wiederholt ausgeäthert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum Krystalle (Platten), die in etwas Toluol und Öl eingebettet waren. Der Rückstand wurde mit kaltem Ligroin wiederholt durchgeknetet und die zurückbleibenden Krystalle auf Ton mit eiskaltem Alkohol gewaschen. Sie zeigten nachher den scharfen Schmelzpunkt 124°, reduzierten ammoniakalische Silberlösung beim Kochen und zeigten die Bülow'sche Reaktion nicht.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 8·01 *mg* Substanz gaben nach Pregl 20·94 *mg* Kohlensäure und 5·34 *mg* Wasser.

II. 2·33 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·432 cm^3 Stickstoff (21°, 742 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}N_2$
	I	II	
C	71·30	—	71·64
H	7·46	—	7·46
N	—	21·02	20·90

Aus der Petrolätherlösung konnte nur noch Dibenzyl rein gewonnen werden, das durch Geruch, Schmelzpunkt (53° bis 54°) und Analyse identifiziert wurde.

0·0932 *g* Substanz gaben 0·3158 *g* Kohlensäure und 0·0651 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}$
C	92·4	92·3
H	7·8	7·7

Die Ausbeute an dem oben beschriebenen Körper war sehr schlecht. Leider hatte ich die verwendete ätherische Diazomethanlösung nicht titriert, so daß ich vorläufig bestimmte Zahlen nicht angeben kann.[1]

Benzylhydrazin und Formaldehyd. Bei Zusatz von Formalin zu einer Lösung von salzsaurem Benzylhydrazin erhielt ich anfänglich stets nur ein Öl, das nicht krystallisieren wollte. Zu einem festen Kondensationsprodukt gelangte ich erst, als ich unter Eiskühlung arbeitete. 0·5 *g* Benzylhydrazinchlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und 0·25 cm^3 40prozentige Formalinlösung zugegeben. Nach kurzer Zeit haben sich kleine weiße Kryställchen abgeschieden, die scharf abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und rasch auf Ton abgepreßt werden. Der unscharfe Schmelzpunkt liegt da bei 64 bis 68°. Tut man dies nicht, so zerfließen sie nach einiger Zeit an der Luft. Aber auch bei raschem Arbeiten sind sie bald gelb und etwas klebrig. Die sofort ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab viel zu niedrige Werte:

10·21 *mg* Substanz gaben nach Pregl 1·539 cm^3 Stickstoff (22°, 746 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}N_2$
N.....	17·12	20·90

Die Untersuchung wird in den angedeuteten Richtungen fortgesetzt und ich bitte daher, mir das Arbeitsgebiet vorläufig zu überlassen.

[1] Die schlechte Ausbeute rührt zweifelsohne daher, daß trotz vorsichtigsten Destillierens etwas Methylalkohol mit der ätherischen Diazomethanlösung abdestillierte, wodurch ein Teil des Magnesiumbenzylchlorids der Zersetzung anheimfiel; daher kommt auch die relativ große Menge von Toluol im Reaktionsprodukt.

Über Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazomethan und Diazoessigester

(II. Mitteilung)

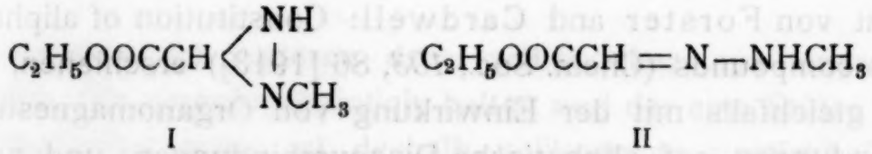
von

Ernst Zerner.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1913.)

Vor kurzem habe ich gezeigt,[1] daß bei Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Diazoessigester ein Körper entsteht, der entsprechend dem Ergebnis der Analyse und in Anbetracht der Spaltungsprodukte entweder als Methylhydraziessigsäureäthylester (I) oder als Methylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters (II) anzusprechen ist:



I II

Ich habe schon damals der Ansicht Ausdruck gegeben, daß der Körper wahrscheinlich der Konstitution II entspricht, und zwar besonders deshalb, weil sonst die Reaktion zwischen Organomagnesiumverbindungen und Diazoessigester voll-

[1] M. 1913.

kommen wesensverschieden wäre von der Reaktion der den aliphatischen Diazokörpern außerordentlich nahestehenden Azoimide. Letztere geben nach Dimroth[1] Diazoaminoverbindungen, welche entweder durch Ringaufspaltung:

$$RN\begin{array}{l}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{array} + R_1MgJ \rightarrow RNMgJ{-}N = NR_1 \rightarrow RNH{-}N = NR_1$$

oder nach Thiele[2] durch Addition des Magnesiumhalogenalkyls an ein Stickstoffatom:

$$RN = N \equiv N + R_1MgJ \rightarrow$$

$$\rightarrow RN = N{-}N\begin{array}{l}\diagup MgJ \\ \diagdown R_1\end{array} \rightarrow RN = N{-}NHR_1$$

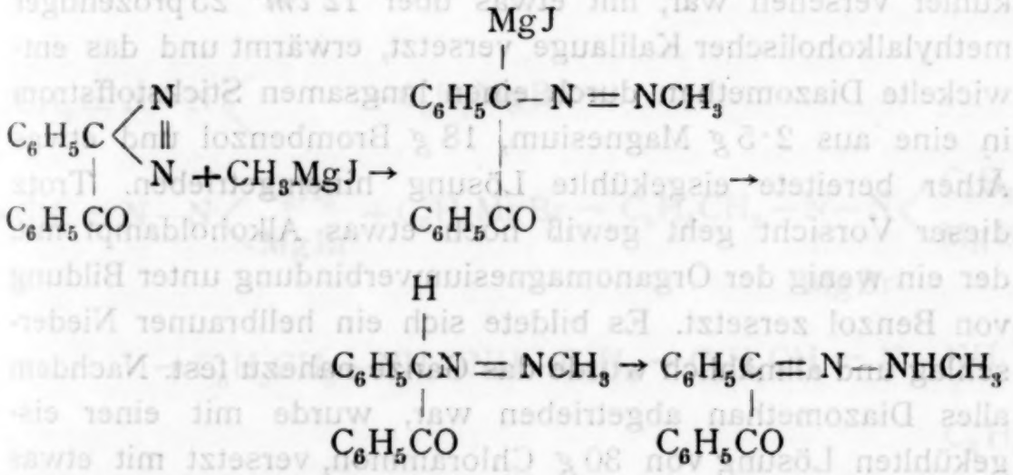
entstanden sein können. Keinesfalls aber erfolgt die Addition der Organomagnesiumverbindungen an beide Stickstoffatome ohne Ringsprengung. Daher schien mir die Formel I für das Produkt aus Magnesiummethyljodid und Diazoessigester, welche eben diese Art der Reaktion verlangt hätte, sehr unwahrscheinlich und demzufolge auch eine offene Formulierung der aliphatischen Diazoverbindungen, wie sie von Angeli[3] und Thiele[4] vorgeschlagen worden ist, sehr plausibel zu sein.

Unterdessen ist die von mir bereits erwähnte, damals in den Chemical News mit einem kurzen Auszug angekündigte Arbeit von Forster and Cardwell: Constitution of aliphatic diazo-compounds (Chem. Soc., *103*, 86 [1913]) erschienen, die sich gleichfalls mit der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf aliphatische Diazoverbindungen, und zwar auf Diazocampher und Diazodesoxybenzoin befaßt. Diese Autoren kommen gleichfalls zu dem Schluß, daß den fetten

[1] B., *36*, 909 (1903); B., *38*, 670 (1905); B., *39*, 3905 (1906).
[2] B., *44*, 2524 (1911).
[3] R. A. L., *20*, I, 626 (1911).
[4] L. c.

Diazoverbindungen die Thiele'sche Formulierung zukomme. Denn sie konnten aus Diazocampher und Methylmagnesiumjodid das Monomethylhydrazon des Campherchinons erhalten, das sich mit einem synthetisch aus Campherchinon und Methylhydrazin gewonnenen Präparat als identisch erwies. Auch das aus Diazodesoxybenzoin und Magnesiumjodmethyl gewonnene Reaktionsprodukt konnte mit einem synthetisch aus Benzil und Methylhydrazin dargestellten Körper identifiziert werden. Da nun derzeit allgemein angenommen wird, daß die Hydrazone keine ringförmige Konstitution haben, so ist die »Diazoniumformel« der fetten Diazoverbindungen damit sehr wahrscheinlich gemacht.

Der von Forster und Cardwell selbst angeführte Einwand, es könnte das Hydrazon aus intermediärer Azoverbindung entstanden sein etwa in folgender Weise:



den übrigens die Autoren dann selbst, aber aus anderen Gründen, für unwahrscheinlich halten und der eine Stütze für die Ringformel wäre, ist deshalb vollkommen unstichhaltig, weil es zur Bildung der obenerwähnten intermediären Azoverbindung niemals kommen kann. Denn erfahrungsgemäß erfolgt die Anlagerung einer Organomagnesiumverbindung an die Bindungen C = O, C = N etc., wohin ja auch diese Anlagerung unter Ringsprengung gehört, in der Art, daß das Alkyl an den Kohlenstoff geht. Zum Beleg möchte ich, wofern das überhaupt nötig sein sollte, nur einige Worte

V. Grignard's[1] aus einem vor kurzem vor der Société chimique gehaltenen zusammenfassenden Vortrage anführen: »Chaque fois que l'addition d'un organomagnésien résulte de la rupture partielle d'une liaison multiple, le radical organique se porte sur l'élément qui manifeste la valence maximum.«

Auch mir ist es jetzt gelungen, noch ein wesentliches Argument für die offene Formulierung der fetten Diazoverbindungen beizubringen. Ich erhielt nämlich bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Diazomethan als Hauptprodukt das Phenylhydrazon des Benzaldehyds, das durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Sicherheit identifiziert wurde.

Zu diesem Ende wurden 10 cm^3 Nitrosomethylurethan, gemischt mit etwas Äther, in einem Kölbchen, das mit Gaseinleitungsrohr, aufgeschliffenem Tropftrichter und Rückflußkühler versehen war, mit etwas über 12 cm^3 25prozentiger methylalkoholischer Kalilauge versetzt, erwärmt und das entwickelte Diazomethan durch einen langsamen Stickstoffstrom in eine aus 2·5 g Magnesium, 18 g Brombenzol und etwas Äther bereitete eisgekühlte Lösung hineingetrieben. Trotz dieser Vorsicht geht gewiß noch etwas Alkoholdampf mit, der ein wenig der Organomagnesiumverbindung unter Bildung von Benzol zersetzt. Es bildete sich ein hellbrauner Niederschlag und allmählich wurde das Ganze nahezu fest. Nachdem alles Diazomethan abgetrieben war, wurde mit einer eisgekühlten Lösung von 30 g Chlorammon, versetzt mit etwas Ammoniak, zersetzt, viermal ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Der nicht sehr dickflüssige, lauchartig riechende Rückstand krystallisierte zunächst nicht. Bald jedoch bildeten sich darin prächtige Nadeln, die sich ziemlich rasch vermehrten. Aus Petroläther umkrystallisiert, schmolzen sie bei 154 bis 155°. Am Lichte färben sie sich in kurzer Zeit rötlich, im Dunkeln geht die Farbe wieder zurück. Der Schmelzpunkt ändert sich dabei nicht wesentlich.

[1] Bull. vom 5. VI. 1913, p. XVII.

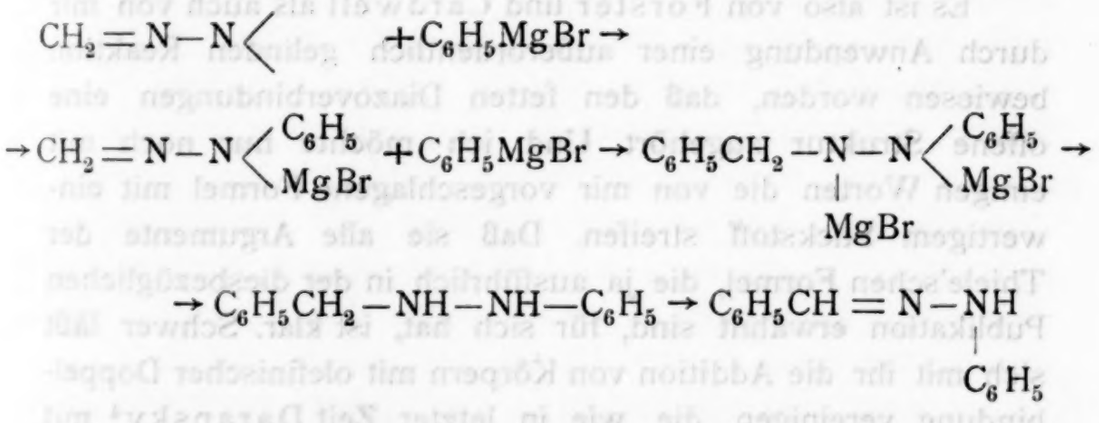
5·615 *mg* Substanz gaben nach Pregl 0·7056 *cm* Stickstoff (24°, 750 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2$
N	14·25	14·29

Der Mischschmelzpunkt mit Benzaldehydphenylhydrazon (Schmelzpunkt 155°) lag bei 154 bis 155°. Die Körper sind also identisch. Ausbeute an reinem Produkt 0·8 bis 0·9 *g*, an unreinem, von etwas tieferem Schmelzpunkt, überdies 0·6 bis 0·7 *g*. Dieses letztere wurde auf Ton von etwas Öl befreit, in welchem dem Geruch nach freies Phenylhydrazin enthalten gewesen zu sein scheint.

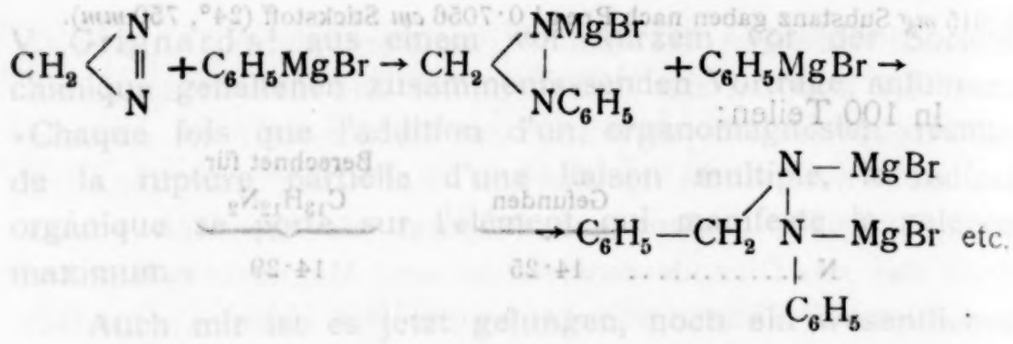
Die Entstehung dieses Körpers ist zweifelsohne folgendermaßen zu erklären:



Das erste Reaktionsprodukt ist also symmetrisches Phenylbenzylhydrazin, welches, wie bekannt, sehr leicht durch spontane Oxydation in Benzaldehydphenylhydrazon übergeht.[1]

Auch von der Ringformel aus wäre die Bildung des Benzaldehydphenylhydrazons durch folgendes Reaktionsschema zu erklären:

[1] Schlenk, J. pr. (2), 78, 51 (1908).



Einer reiflichen Überlegung kann jedoch diese Interpretation nicht standhalten. Denn dann müßte ein Stickstoffatom oder beide an der Addition von zwei Molen der Organomagnesiumverbindung teilnehmen, was erfahrungsgemäß nicht geschieht. Der vorliegende Fall wäre etwa mit der Atomgruppierung N = C = O[1] oder N = C = S[2] oder N = C = N[3] zu vergleichen und in all diesen Fällen reagiert nur die eine Doppelbindung, weil eben das zweimal doppelt gebundene Kohlenstoffatom nur an der Addition eines Magnesiumhalogenalkyls teilnehmen kann.

Es ist also von Forster und Cardwell als auch von mir durch Anwendung einer außerordentlich gelinden Reaktion bewiesen worden, daß den fetten Diazoverbindungen eine offene Struktur zugehört. Und ich möchte nur noch mit einigen Worten die von mir vorgeschlagene Formel mit einwertigem Stickstoff streifen. Daß sie alle Argumente der Thiele'schen Formel, die ja ausführlich in der diesbezüglichen Publikation erwähnt sind, für sich hat, ist klar. Schwer läßt sich mit ihr die Addition von Körpern mit olefinischer Doppelbindung vereinigen, die, wie in letzter Zeit Darapsky[4] mit aller Sicherheit nachgewiesen hat, wirklich zu Pyrazolincarbonsäuren führt. Das betrifft aber die Thiele'sche Formel natürlich in gleichem Maße. Andrerseits vermeidet sie den fünfwertigen Stickstoff, der in diesem Zusammenhang gegen jede Analogie ist, wie sehr richtig auch von Forster und Cardwell hervorgehoben wird, während der einwertige Stickstoff nur ohne

[1] Blaise, C. r., *132*, 40 (1901).

[2] Sachs und Loevy, B., *36*, 585 (1903); B., *37*, 874 (1904).

[3] Busch und Hobein, B., *40*, 4296 (1907).

[4] B., *46*, 863 (1913).

Analogie ist. Die glatte Addition der Organomagnesiumverbindung macht die Annahme jedenfalls sehr verlockend,[1] und vielleicht ist gerade hierin, wie ich schon in meiner ersten Mitteilung hervorgehoben habe, der sehr wesentliche Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Diazoverbindungen begründet.

[1] Die glatte Addition des Magnesiumhalogenalkyls ist vollkommen analog der gleichen Reaktion bei den Isonitrilen, die von Sachs und Loevy (B., *37*, 875 [1904]) untersucht worden ist.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Pentosurie vom chemischen Standpunkt

von

Ernst Zerner und **Rudolfine Waltuch.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

Seitdem Salkowski[1] im Jahre 1892 die Pentosurie entdeckte, ist diese interessante Anomalie des Stoffwechsels wiederholt Gegenstand des Studiums gewesen. Der Entdecker selbst konnte konstatieren, daß der Harn hierbei reduziere, aber weder drehe noch gärungsfähig sei und stellte die Pentosennatur des Zuckers durch Bereitung und Analyse des Osazons fest. In zwei weiteren Pentosuriefällen wurden die gleichen Erscheinungen wahrgenommen. Eine eventuell vorhandene Aktivität des Osazons konnte nicht wahrgenommen werden, da eine 0·4prozentige alkoholische Lösung bereits für die Polarisation zu dunkel war.

Acht Jahre später hat sich Neuberg[2] eingehend mit dem Gegenstand beschäftigt und es ist ihm gelungen, in unanfechtbarer Weise an einem der Salkowski'schen Fälle festzustellen, daß der Harn *d, l*-Arabinose enthielt. Dieselbe konnte nicht nur durch Derivate identifiziert, sondern auch in Substanz dargestellt werden und erwies sich in jeder Beziehung mit einem von O. Ruff zur Verfügung gestellten Präparat von *d,l*-Arabinose identisch. Die Frage schien also damit gelöst zu sein und tatsächlich ist in die meisten Lehrbücher der Satz übergegangen, daß bei Pentosurie *d, l*-Arabinose im Harn ausgeschieden werde.

---

[1] Zusammenfassende Mitteilung, H. *27*, 507 (1899).

[2] B. *33*, 2243 ff. (1900).

Indessen zeigte sich bald, daß der Neuberg'sche Befund auf Verallgemeinerung keinen Anspruch erheben dürfe. Denn kurz nach dem Erscheinen der erwähnten Arbeit fand R. Luzzatto,[1] bei der im Hofmeister'schen Laboratorium ausgeführten Untersuchung eines Pentoseharnes, daß sich aus demselben ein rechtsdrehendes Osazon gewinnen lasse. Eine quantitative Bestimmung der Drehung ergab annähernd den Wert, welchen Neuberg im Pyridin-Alkoholgemisch für *l*-Arabinosazon gefunden hatte. Eine Isolierung des Zuckers in der von Neuberg angegebenen Weise konnte nicht erzielt werden, ebensowenig gelang es, die Drehung des Zuckers selbst mit Sicherheit zu ermitteln. Luzzatto konnte diesbezüglich bloß in einigen Fällen am konzentrierten Harn Rechtsdrehung beobachten. Er zog aus seinen experimentellen Resultaten den Schluß, daß in diesem Fall *l*-Arabinose im Harn enthalten gewesen sei.

In der Folgezeit haben sich eine Reihe von Forschern, vornehmlich aus medizinischen Kreisen und insbesondere vom klinischen Standpunkt mit der Pentosurie beschäftigt. Wir können auf eine genauere Wiedergabe der bezüglichen Literatur verzichten, da diese Untersuchungen vom chemischen Standpunkt nichts Neues bieten; auch die Anführung der Literaturstellen scheint uns überflüssig, da in der gleich ausführlich zu besprechenden Arbeit von Klercker[2] eine sehr gründliche Zusammenfassung der einschlägigen Forschungen gegeben ist. Wir möchten nur hervorheben, daß in nahezu allen Fällen inaktive Harne gefunden wurden. Nur Brat und Blumental,[3] Rosenfeld[4] und Schüler[5] haben Harne mit nicht unbedeutender Rechtsdrehung gefunden, die vielleicht, wie wir mit Klercker annehmen wollen, auf gleichzeitige Anwesenheit von *d*-Glukose zurückzuführen sein könnte; zumindest ist dies nicht von den Autoren in einwandfreier Weise ausgeschlossen worden. Von den beiden ersteren Forschern wurde ein rechtsdrehendes

[1] Beiträge zur chem. Physiol. und Pathol., VI, 87 (1905).

[2] Deutsches Archiv für klin. Medizin, *108*, 277 ff. (1912).

[3] Deutsche Klinik, 1902; zitiert nach Klercker. Das Original konnten wir uns nicht beschaffen.

[4] Medizin. Klinik, 1906, II, 1041.

[5] Berl. klin. Woch., 1910, II, 1322.

Osazon aus dem Harn dargestellt, aber leider die Größe der Drehung nicht angegeben. Andrerseits haben O. und R. Adler[1] sowohl als auch Blum[2] je einen Pentosuriefall mit linksdrehendem Harn beschrieben, wobei die Linksdrehung vielleicht auf gepaarte Glukuronsäuren zurückzuführen ist. Im ersten Fall wurde auch das Osazon im Polarisationsapparat untersucht und gefunden, daß es in alkoholischer Lösung zunächst rechts dreht, die Drehung aber nach einiger Zeit verschwindet.

Daß in allen diesen Fällen wirklich Pentosurie vorlag, ist klinisch dadurch, daß die Zuckerausscheidung im Harn alimentär nicht zu beeinflussen war und chemisch insofern erwiesen worden, als der Harn die bekannten Pentosereaktionen lieferte und insbesondere ein Osazon vom ungefähren Schmelzpunkt 160° (die Angaben differieren von 150 bis 163°) gab, das in vielen Fällen auch auf analytischem Wege als Pentosazon sichergestellt wurde. Leider ist aber, wie gesagt, in den meisten Fällen nur der Harn, nicht aber auch das Osazon polarimetrisch geprüft worden.

Nur zwei Arbeiten wollen wir ganz besonders hervorheben. Die eine ist in allerjüngster Zeit von Elliot und Raper[3] ausgeführt worden. Diese Autoren haben sich gleich Luzzatto bemüht, mittels der Diphenylhydrazinmethode von Neuberg, den Zucker zu isolieren, ohne zu einem Resultat zu gelangen, wiewohl sie die von Neuberg angegebenen Versuchsbedingungen aufs genaueste eingehalten haben. Das Osazon, welches sie aus dem Harn gewannen (Schmelzpunkt 163°), gab weder mit *l*-Arabinosazon noch mit *d*-Ribosazon (Präparat von Levene und Jakobs) gemischt eine wahrnehmbare Schmelzpunktsdifferenz. Leider sagen sie gerade über das Drehungsvermögen des Osazons nichts. Mit Rücksicht darauf, daß sie zum Diphenylhydrazon nicht gelangen konnten, weisen sie darauf hin, daß es sich bei der Harnpentose um *d*, *l*-Ribose handeln könnte. Dieser Schluß schien ihnen umso verlockender als ja durch Levene und Jakobs die Natur der Organopentose,

---

[1] Pflüger's Archiv, *110*, 625 (1905).

[2] Zeitschr. f. klin. Medizin, *59*, 246 (1906).

[3] Journ. of biolog. Chemistry, XI, 213 (1912).

zumindest der der Inosinsäure, als *d*-Ribose ziemlich sicher bewiesen worden ist.

Kurz vor Elliot und Raper hat sich auch noch der Schwede Klercker[1] mit dem Studium zweier Pentosuriefälle in der eingehendsten Weise befaßt. Er konnte in einem Fall ein Osazon, das in der von Neuberg angegebenen Konzentration (0·2 *g* in 10 cm^3 Pyridin-Alkohol) bei Auerlicht etwa 0·6° nach rechts drehte, isolieren; für *l*-Arabinosazon aus *l*-Arabinose verschiedener Provenienz ermittelte er den annähernd gleichen Wert. Das Osazon aus dem anderen Pentoseharn drehte gleichfalls deutlich rechts, jedoch nur halb so stark; zu bemerken wäre, daß in diesem Fall neben der Pentose sehr reichliche Mengen (bis zu 1·1 %) Glukose[2] ausgeschieden wurden. Eine Isolierung der Pentose gelang nicht, insbesondere auch nicht nach dem Neuberg'schen Diphenylhydrazinverfahren. Klercker kommt, wohl befangen durch den Neuberg'schen Befund, zu dem Schluß, daß es sich in dem einen seiner Fälle um reine *l*-Arabinose handle, im anderen um ein Gemisch der *d*- und *l*-Form dieses Zuckers, in welchem letztere überwiegt.

Die beiden Pentosuriefälle, mit denen wir uns beschäftigt haben, stammen aus der v. Noorden'schen Klinik. Herr Dr. Otto Porges, Privatdozent und Assistent an dieser Klinik, hat die Freundlichkeit gehabt, uns mehrere Liter gesammelten Urins zur näheren Untersuchung zu überlassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen. Über Fall I berichtete er uns folgendes:

»**S. R.** 28jähriger Mann, trat zum erstenmal 1912 als Diabetiker auf die Klinik ein. Somatisch nichts Pathologisches, hochgradige Neurasthenie. Bei Beobachtung des angeblichen Diabetes zeigte sich, daß diätetische Maßnahmen ohne Einfluß auf die Zuckerausscheidung sind. Diese bleibt vielmehr bei kohlehydratfreier und gemischter Kost annähernd gleich und beträgt zirka 0·5% (Reduktion nach Citron, gerechnet als Glukose). Daher wurde auf Pentosurie geprüft. Tatsächlich gab

[1] L. c.

[2] Wiewohl Klercker das Osazon bloß aus heißem Wasser umkrystallisiert hat, ist die Beimengung von Glukosazon gewiß möglich, da ja die beiden Osazone sicherlich gegenseitig ihre Löslichkeit beeinflussen.

der Harn die bekannten Pentosefarbenreaktionen, positive Fehling'sche, schwache Nylander'sche Reaktion und zeigte keine Drehung. Das Osazon zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton den Schmelzpunkt 158°. 0·2 *g* in dem üblichen Pyridin-Alkoholgemisch gelöst, drehten +0·75° (Natriumlicht). Weder durch Traubenzucker, noch durch gehäufte Fleischdiät, noch durch Hefenucleinsäure wurde eine wahrnehmbare, alimentäre Beeinflussung der Zuckerausscheidung erzielt. Einmal wurden auch 40 *g* Galaktose gegeben. Die Zuckermenge stieg von 0·56% des Vortages in dem Urin aus den ersten 2 Stunden nach Eingabe auf 1·82%, jedoch zeigte der Harn im Polarimeter 1·5% Rechtsdrehung, es ist also hauptsächlich unverbrauchte Galaktose vorhanden. Die weiteren Harne waren dann wieder inaktiv und die Zuckermenge unerheblich größer als sonst (0·6 bis 0·9%). Bei einer ein Jahr später erfolgten Untersuchung dieses Patienten war der Harnbefund unverändert.«

Der uns übergebene Harn reagierte schwach sauer, zeigte das spezifische Gewicht 1·025, war von goldgelber Farbe und lieferte die bekannten Pentosereaktionen in normaler Weise. Die quantitative Bestimmung des Zuckers durch Reduktion nach Allihn ergab in 25 *cm*³ 0·1658 *g* Kupfer entsprechend einem Gehalt von 0·34% (als Glukose). Außerdem wurde die Pentose auch nach Tollens durch Destillation mit Salzsäure und Wägen des Furfurols als Phloroglucid bestimmt. Aus 100 *cm*³ Harn erhielten wir 0·1238 *g* Phloroglucid, entsprechend 0·135% Arabinose. Daß die Reduktion annähernd doppelt so große Werte liefert als die Furfurolbestimmung, hat auch Klerker bei seinen beiden Fällen beobachtet und es ist daher die Annahme von Neuberg,[1] daß die bei Harnpentosen eintretende schußartige Reduktion, auf die Bindung der Pentose an Harnstoff zurückzuführen sei, auch in unserem Falle gewiß unbegründet. Das Osazon ließ sich aus dem Harne direkt bereiten. Es fiel in der Hauptsache erst beim Abkühlen aus, auch genügte einstündiges Erhitzen nicht, denn man erhält bei Wiederholung des Erhitzens noch immer neuen Niederschlag.

[1] Ergebnisse der Physiologie, Bd. III, Abt. I, 418 (1904).

Bei einer quantitativ erfolgten Bereitung erhielten wir eine Osazonmenge entsprechend 0·15% Zucker. Derartige erhebliche Differenzen der Zuckerbestimmung aus Osazonmenge und Reduktionsvermögen hat auch Salkowski[1] beobachtet. Da Luzzatto sagt, daß sein Osazon beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stets wechselnde analytische Werte gab, ohne daß sich der Schmelzpunkt wesentlich änderte, einen Übelstand, den er erst durch Umkrystallisieren aus wässerigem Pyridin beheben konnte, haben wir verschiedene Fraktionen der Analyse unterworfen. Zunächst wurde das Osazon zweimal aus 20prozentigem Aceton umkrystallisiert; es zeigte den Schmelzpunkt 162 bis 163° (Erhitzungsdauer 5 Minuten).

I. 9·57 *mg* Substanz, im Toluolbad getrocknet, gaben nach Pregl 1·411 cm^3 Stickstoff (22°, 754 *mm*).

II. 11·06 *mg* Substanz, im Toluolbad getrocknet, gaben nach Pregl 1·622 cm^3 Stickstoff (22°, 754·5 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{20}O_3N_4$
	I.	II.	
N	16·93	16·85	17·07

Dieses Produkt wurde nochmals aus 20prozentigem Aceton umkrystallisiert; der Schmelzpunkt blieb unverändert. Die analytischen Resultate dieser Fraktion waren die Folgenden:

I. 4·68 *mg* Substanz, im Toluolbad getrocknet, gaben nach Pregl 10·64 *mg* Kohlensäure und 2·77 *mg* Wasser.

II. 4·96 *mg* Substanz, im Toluolbad getrocknet, gaben nach Pregl 0·7536 cm^3 Stickstoff (22°, 754 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{20}O_3N_4$
	I.	II.	
C	62·01	—	62·20
H	6·61	—	6·10
N	—	17·40	17·07

[1] l. c.

Durch das Umkrystalisieren haben sich also weder der Schmelzpunkt noch die analytischen Werte geändert. Bei längerem Liegen (nach etwa 2 Monaten) sind die Osazonpräparate etwas dunkler geworden und der Schmelzpunkt um zirka 2° heruntergegangen.

Von dem obigen Präparate wurde auch eine Drehungsbestimmung gemacht; diese, wie auch alle anderen polarimetrischen Bestimmungen wurden in einem modernen Halbschattenapparat der Firma Schmidt und Hänsch mit dreiteiligem Gesichtsfeld, der eine Ablesung von 0·01° gestattet, ausgeführt.

0·0952 *g* Osazon in 10 *cm*³ Pyridin-Alkohol, 5½ Stunden nach der Auflösung polarisiert, drehen bei Natriumlicht +0·34 ±0·02°. Das gibt für die von Neuberg angegebene Konzentration:

$$\alpha_D = +0{\cdot}71 \pm 0{\cdot}04°.$$ [1]

Der Harn selbst zeigte im 220 *mm* Rohr keine Drehung.

Wir hatten also gleich Luzzatto und Klercker den Fall einer Pentosurie mit inaktivem Harn und rechts drehendem Osazon. Allerdings ist die Größe der von uns gefundenen Drehung bedeutend kleiner als dem reinen *l*-Arabinosazon nach Neuberg[2] zukommt, das wäre 1·17°. Aber die Angaben hierüber differieren recht wesentlich. Levene[3] fand für *l*-Arabinosazon und *l*-Xylosazon die Neuberg'schen Werte, für das Pentosazon aus Hefenucleinsäure hingegen −0·84°,[3] für das Pentosazon aus Pankreas, die beide nach seinen Arbeiten mit *d*-Arabinosazon identisch sein sollen, −0·94°.[4] Haiser und Wenzel[5] finden für das Osazon des Zuckers aus Inosinsäure unmittelbar nach der Auflösung −1·10°, 18 Stunden später nur mehr −0·82°.[6] Klercker[7] beobachtete bei Auerlicht für verschiedene Präparate von *l*-Arabinosazon +0·69°, +0·62° und +0·68°, während

[1] Das Pyridin-Alkoholgemisch war selbstverständlich vorher als inaktiv befunden worden.

[2] B. *32*, 3384 (1899).

[3] Biochem. Zeitschr. *17*, 127 (1909).

[4] Levene und Jakobs, B. *43*, 3150 (1910).

[5] M. *31*, 360 (1910).

[6] Die von den Autoren in verschiedenen Konzentrationen ermittelten Drehungen sind auf 0·2 *g* in 10 *cm*³ Pyridinalkohol im 1 *dm*-Rohr umgerechnet.

[7] Biochem. Zeitschr. *47*, 340 (1912).

endlich wir selbst für ein Osazon aus *l*-Arabinose Merck (Schmp. 152 bis 155°) +0·85° (6 Stunden nach der Auflösung) ablesen konnten. Diese relativ großen Unterschiede bei Beobachtung der gleichen Erscheinung sind, wie uns scheint, durch zwei Umstände zu erklären: Zunächst durch die Multirotation, die durch die Angaben Haiser's und Wenzel's bewiesen ist, die übrigens auch von Levene und Jakob's[1] beim *p*-Bromphenylosazon der Arabinose konstatiert wurde, entgegen der Neuberg'schen Angabe, daß im Pyridin-Alkoholgemisch Multirotation nicht auftrete. Dann dürfte aber auch die genaue Zusammensetzung des Pyridin-Alkoholgemisches eine gewisse Rolle spielen, worauf ja Neuberg selbst, insbesondere bei der Drehungsbestimmung der Verbindung aus Glukuronsäure und *p*-Bromphenylhydrazin, hinweist.

Wir haben uns mit diesem für uns sekundären Moment nicht eingehender beschäftigt, weil wir ebenso wie Klercker in seiner bereits zitierten Arbeit, zu der Überzeugung gekommen sind, daß durch die Bestimmung der Größe des Drehungsvermögens allein eine Unterscheidung zwischen Xylosazon und Arabinosazon nicht getroffen werden kann. Denn während Neuberg[2] in Übereinstimmung mit einigen anderen Autoren für ersteres −0·25° angibt, fand Klercker[3] −0·67 und −0·70°, wir selbst für ein Präparat aus *l*-Xylose (Kahlbaum, Schmp. 141 bis 146°) −0·66 ± 0·06°. Es mußte daher ein anderes sicheres Mittel gesucht werden, das entscheiden konnte, welchem Pentosentypus vorliegendes Osazon entstamme.

Wir wollen wieder zu der Harnpentose zurückkehren. Wir haben früher hervorgehoben, daß in mehreren Fällen aus inaktiven Pentosenharnen ein aktives Osazon von dem annähernden Drehungsvermögen des *l*-Arabinosazons gewonnen werden konnte. Daraus wurde von mehreren Seiten der Schluß gezogen, daß es sich hier um *l*-Arabinose handle. Dieser Schluß war zweifellos von dem Resultate Neuberg's beeinflußt. Bei reiflicher Überlegung mußten wir uns aber sagen, daß die Fälle

---

[1] B. *42*, 3249 (1909).

[2] B. *32*, 3384 (1899).

[3] Biochem. Zeitschr. *47*, 340 (1912).

von Pentosurie mit aktivem Osazon mit dem Neuberg'schen Falle gar nichts zu tun haben können, dieser vielmehr eine ausgesprochene Sonderstellung einnehmen muß. Um *l*-Arabinose kann es sich in diesen Fällen aus zwei Gründen nicht handeln. Der erste, vielleicht minder ins Gewicht fallende ist,[1] daß es niemand gelungen ist, aus den Harnen ein Diphenylhydrazon zu isolieren, wiewohl Neuberg und Wohlgemuth[2] ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Arabinose im Harn mit Diphenylhydrazin ausgearbeitet und genau ausgeprüft haben. Wir selbst konnten ebensowenig, nach Neuberg's Vorschrift arbeitend, zu einem Diphenylhydrazon gelangen. In neuerer Zeit ist aber ein noch viel empfindlicheres Reagens auf Arabinose von J. v. Braun[3] angegeben worden, das Diphenylmethandimethyldihydrazin. Nach Angabe dieses Autors läßt sich bereits aus 0·2% Arabinose enthaltendem Harn quantitativ das entsprechende Hydrazon gewinnen und wir haben uns selbst davon überzeugt, daß man aus normalem Harn, dem 0·3% Arabinose zugesetzt waren, in 3 bis 4 Tagen glatt und annähernd quantitativ das Hydrazon mit den v. Braun angegebenen Eigenschaften erhält. Hingegen konnten wir aus unserem Pentoseharn, der an und für sich konzentrierter war, und den wir zu diesem Zweck noch auf das halbe Volum einengten, mittels dieses ausgezeichneten Reagens nur sehr geringe Quantitäten eines Niederschlages erhalten, der von dem Braunschen Körper wesentlich verschieden ist und aus dem sich durch die übliche Benzaldehydspaltung[4] kein Produkt von reduzierenden Eigenschaften gewinnen ließ. Einen recht ähnlichen Niederschlag, allerdings in etwas geringerer Menge, haben wir auch aus zuckerfreiem Harn mit Diphenylmethandimethyldihydrazin bekommen; derselbe stellt also wohl in der Hauptsache Oxydations- oder andere Zersetzungsprodukte des Hydrazins vor.

---

[1] Dieser Umstand hat, wie erwähnt, auch schon Elliot und Raper bewogen, an der Arabinosenatur der Harnpentose zu zweifeln.

[2] H. *35*, 38 (1902).

[3] B. *43*, 1502 (1910).

[4] Es resultierte bloß eine Lösung, die schwache Pentosephloroglucinreaktion gab.

Ein zweiter absolut beweisender Umstand schließt jedoch in den inaktiven Harnen mit aktivem Osazon das Vorhandensein der *l*-Arabinose unbedingt aus: die Inaktivität des Harnes. Gerade die Arabinose hat ein sehr hohes spezifisches Drehungsvermögen; es beträgt etwa 104°, ist also annähernd doppelt so groß als das des Traubenzuckers. Und da man im Harn 0·1% Glukose polarimetrisch noch mit Sicherheit bestimmen kann, könnte doch die Drehung von 0·3% Arabinose, wie sie z. B. Klercker durchschnittlich in seinen Fällen gefunden hat und wie sie auch bei uns vorliegt, und auch viel geringere Arabinosekonzentrationen, unmöglich zu übersehen sein. Daß andere Harnbestandteile diese Drehung soweit zurückdrängen können, ist nicht nur erfahrungsgemäß unwahrscheinlich, es ist auch speziell für Arabinose durch Neuberg und Wohlgemuth widerlegt worden. Diese Autoren sagen selbst in einer Arbeit, die sich mit der Ausnutzung von *d*- und *l*-Arabinose im Kaninchenkörper befaßt: »Man kann die quantitative Bestimmung der racemischen Arabinose[1] unbedenklich auf die polarimetrische Ermittlung gründen, umsomehr als die spezifische Drehung der Arabinose sehr groß ist, nämlich $[\alpha]_D = \pm 104 - \pm 106°$«.[2]

Wir waren daher von vornherein der Ansicht, daß es sich in unseren, wie in den ähnlichen Pentosuriefällen anderer Autoren wahrscheinlich um *l*-Ribose handeln würde, deren Drehungsvermögen ja nur rund sechsmal so klein als das der Arabinose, dreimal so klein als das der Glukose ist. Zur Sicherstellung dieses Schlusses wäre es nur noch notwendig gewesen zu zeigen, daß das Harnpentosazon wirklich *l*-Arabinosazon ist.

Wir sind damit zu der schon einmal aufgeworfenen Frage zurückgekehrt, wie man Xylosazon und Arabinosazon von-

---

[1] Die Gesamtmenge an Arabinose wurde dabei nach dem mehrfach erwähnten Diphenylhydrazinverfahren bestimmt.

[2] Daß etwa die Arabinose in gebundenem Zustand vorliegt und der Komplex nur ein kleines Drehungsvermögen zeigt, ist in unserem Fall ausgeschlossen, weil, wie wir schon oben sagten, die durch Reduktion ermittelten Zuckerwerte stets erheblich größer waren als die nach der Furfurolmethode erhaltenen.

einander unterscheiden kann. Die Drehung allein ist nach unseren früheren Ausführungen nicht charakteristisch. Wir hätten eventuell das *p*-Bromphenylosazon heranziehen können, da nach neueren Angaben[1] dieses Derivat der Arabinose um etwa 20° tiefer schmilzt als das der Xylose, allein die Bromphenylosazone sind nach übereinstimmenden Angaben, viel schwerer rein und krystallisiert zu erhalten, als die gewöhnlichen Osazone.

Es schien uns jedoch möglich, vielleicht durch ein viel einfacheres Mittel zu entscheiden, ob ein rechtsdrehendes Pentosazon dem Xylose- oder Arabinosetypus entstammt, nämlich die Methode des Mischschmelzpunktes. Nach Arbeiten von E. Fischer[2] schmilzt das *d, l*-Xylosazon bei 210 bis 215°. Mischt man also das fragliche rechtsdrehende Osazon mit (linksdrehendem) *l*-Xylosazon und es tritt eine wesentliche Erhöhung des Schmelzpunktes ein, dann muß *d*-Xylosazon vorliegen. Zeigt der Mischschmelzpunkt aber keine wesentliche Veränderung oder eine Depression, dann könnte *l*-Arabinosazon vorhanden sein. Wir haben diese gewiß sehr einfache Probe ausgeführt und zu unserer Überraschung gab ein aus annähernd gleichen Teilen *l*-Xylosazons und unseres Osazons hergestelltes Gemisch einen Schmelzpunkt von etwa 200°. Es mußte also unser Osazon aus Harn *d*-Xylosazon sein.

Die bei beiden Osazonen, die also optische Antipoden vorstellen, abgelesene Drehung ist tatsächlich annähernd gleich. Wir fanden für *l*-Xylosazon $-0{\cdot}66 \pm 0{\cdot}06°$, für unser Harnpentosazon $+0{\cdot}71 \pm 0{\cdot}04°$. Zum endgültigen Beweis haben wir abgewogene gleiche Mengen beider Osazone vereint aus 20prozentigem Aceton umkrystallisiert. Es zeigte sich, daß das Gemisch erheblich schwerer löslich ist, als die beiden Komponenten.

Von dem aus der Lösung auskrystallisierten Osazon einerseits, *l*-Xylosazon und unserem Harnpentosazon andrerseits, wurden nebeneinander die Schmelzpunkte bestimmt.

[1] Rewald, B. *42*, 3135 (1909); Levene und Jakobs, B. *42*, 3249 (1909); Steudel und Brigl, H. *68*, 49 (1910).

[2] B. *27*, 2488 (1894); Fischer und Ruff, B. *33*, 2145 (1900).

l-Xylosazon	Harnpentosazon	gemeinsam umkrystallisiert:
162 bis 163°	160 bis 161°	202 bis 203°

(10 Minuten Erhitzungsdauer.)

Bei nur 5 Minuten langem Erhitzen war der Schmelzpunkt des »Mischosazons« 208 bis 210°, also in guter Übereinstimmung mit der von E. Fischer angegebenen Zahl 210 bis 215°. Wir haben auch konstatiert, daß 0·1266 *g* dieses Mischosazons in 10 cm^3 Pyridin-Alkohol (die Mischung enthielt etwas mehr Pyridin, da im üblichen Gemisch nicht Lösung eintrat) im 1 *dm* Rohr keine Drehung zeigte.

Wie bereits erwähnt, wurde uns auch noch ein zweiter Pentoseharn zur Untersuchung überlassen. Über diesen berichtet uns Herr Porges folgendes:

Fall II. »52jährige Frau, außer Fettleibigkeit nichts Pathologisches. Da geringe Zuckermengen bei ihr beobachtet worden waren, wurde sie auf die Klinik aufgenommen. Im Harne wurden 0·1 bis 0·2% Zucker gefunden (Reduktion, gerechnet als Glukose). Zuckerausscheidung auch hier alimentär nicht zu beeinflussen. Daher wurde auf Pentose geprüft. Farbenreaktionen positiv. Osazon 156° (vielleicht nicht ganz rein). Harn inaktiv, Drehung des Osazons hier nicht untersucht. Diese Patientin bekam an einem Tag 50 *g* Hefenucleinsäure, ohne daß eine Vermehrung der Zuckerausscheidung eintrat.«

Wir haben uns bei diesem zuckerarmen Harn darauf beschränkt, das Osazon herzustellen und zu untersuchen. Das Osazon, welches aus dem zuvor im Kohlensäurestrom in vacuo konzentrierten Harn gewonnen und dann dreimal aus 20prozentigem Aceton umkrystallisiert worden war, schmolz bei 161 bis 162° und erwies sich auch durch die Stickstoffbestimmung als Pentosazon.

8·11 *mg* Substanz gaben nach Pregl 1·23 cm^3 Stickstoff (20°, 743 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{20}O_3N_4$
N	17·27	17·07

Von der Inaktivität des Harnes haben wir uns überzeugt, die Drehung des Osazons konnten wir nicht untersuchen, da eine Lösung von 0·075 *g* in 15 cm^3 Pyridin-Alkohol bereits als zu dunkel für die Polarisation ungeeignet war. Es ist das aber auch völlig überflüssig. Denn auch dieses Osazon gibt, zu annähernd gleichen Teilen mit *l*-Xylosazon gemischt, einen Mischschmelzpunkt von zirka 195°.

Dadurch ist erwiesen, daß in beiden Fällen das Osazon aus Pentoseharn *d*-Xylosazon ist und es kann dementsprechend die zugrundeliegende Pentose nur mehr die drei folgenden Konfigurationen haben:

CHO	CHO	CH_2OH
HOCH	HCOH	CO
HCOH	HCOH	HCOH
HOCH	HOCH	HOCH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
d-Xylose	*l*-Lyxose	*d*-Xyloketose

Es schien anfänglich leicht, nunmehr auch die Natur des Zuckers selbst zu ermitteln. Die Xyloketose war von vornherein der Furfurolausbeute wegen unwahrscheinlich, es blieb also nur die Feststellung übrig, ob es sich um *d*-Xylose oder die noch unbekannte *l*-Lyxose handle. Da nun die *d*-Xylose links, die *l*-Lyxose aber rechts dreht, so mußte es genügen, die Drehungsrichtung des konzentrierten Harnes zu beobachten. Wir haben das versucht, indem wir etwa 2 *l* Harn mit einem Überschuß von Bleizuckerlösung fällten und dann im Vakuum im Kohlensäurestrom bei einer 36° nicht übersteigenden Temperatur konzentrierten. Die sehr dunkle Lösung (zirka 100 cm^3) wurde dann mit Schwefelwasserstoff entbleit, aber dieses Filtrat war für die polarimetrische Untersuchung viel zu dunkel. Diesen Übelstand zu beheben, ist uns in keiner Weise gelungen. Weder Behandeln mit Tierkohle, noch mit gereinigter Kieselgur und nachherige Filtration durch ein Pukallfilter führten zum Ziele. Etwas glücklicher waren wir bei einer zweiten Portion von 2 *l*, die gleichfalls mit Bleiacetat gefällt, dann aber nur auf ein Viertel konzentriert worden war. Hier konnten wir im 1 *dm*-Rohr eine Drehung von —0·08° ablesen, so daß das

Vorhandensein von *d*-Xylose recht wahrscheinlich ist. Immerhin möchten wir diese Behauptung nur mit aller Reserve aufstellen. Denn die Bestimmung des Reduktionsvermögens hat mit der durch die obige Drehungsbestimmung ermittelten Zuckerkonzentration keine Konkordanz ergeben. Aus der Drehung berechnet sich für $[\alpha]_D = -18{\cdot}8°$ (Xylose) eine Zuckermenge von $0{\cdot}43\%$, während die Reduktion nach Allihn $0{\cdot}65\%$ ergab.

Da wir immerhin allen Grund hatten anzunehmen, daß es sich um *d*-Xylose handle, haben wir natürlich versucht, das von Bertrand[1] beschriebene Bromcadmiumdoppelsalz der Xylonsäure aus unserem Pentoseharn zu gewinnen. Zu diesem Ende wurde der mit Bleiacetat gefällte Harn sehr stark im Vakuum konzentriert und dann zweimal in heißen Alkohol gegossen. Der Rückstand der alkoholischen Lösung wurde dann mit Brom oxydiert, jedoch gelang es uns nicht, das charakteristische Doppelsalz zu erhalten.

Sicher ist also, daß der Zucker in beiden Pentosuriefällen dem *d*-Xylosetypus angehört, nicht unwahrscheinlich, daß er *d*-Xylose ist. Da wir hoffentlich noch eine größere Menge Harn von diesem Patienten (Fall I) erhalten werden, wird sich diese letztere Annahme wohl noch exakt durch das Experiment beweisen lassen.

---

[1] Bull. *5*, 556 (1891).

Über einige Derivate des Orthochlorbenzaldehyds und der Melilotsäure

von

Dr. **Grete Lasch.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Der Orthochlorbenzaldehyd, welcher in neuerer Zeit als Nebenprodukt der Benzaldehydfabrikation ein relativ billiges Ausgangsmaterial bildet, hat im hiesigen Laboratorium bereits mehrfach zu Synthesen Anwendung gefunden.[1]

Da die näheren Derivate dieses interessanten und reaktionsfähigen Aldehyds noch wenig studiert sind, teile ich im folgenden einiges zur Kenntnis derselben mit.

Über die Orthochlorzimtsäure und einige ihrer Derivate.

Die Orthochlorzimtsäure wurde 1883 von Gabriel und Herzberg[2] aus Orthodiazozimtsäurenitrat mit rauchender Salzsäure dargestellt. Bequemer läßt sie sich nach Stoermer[3] mittels der Perkin'schen Reaktion gewinnen; doch scheint Stoermer, der über die Darstellung keine näheren Angaben macht, die Säure nicht vollkommen rein erhalten zu haben, da

---

[1] Hans Meyer und Beer, Synthese des Carbostyrils; Über die Perkin'sche Reaktion. — Hans Meyer, Lasch und Beer, Neue Synthese des Cumarins. Diese Monatshefte für Chemie, *34* (1913).

[2] Berl. Ber., *16*, 2037 (1883).

[3] Berl. Ber., *44*, 657 (1911).

er den Schmelzpunkt 204° angibt, während, wie ich gefunden habe, die reine Säure bei 211° schmilzt.

Die beste Ausbeute und die reinste Säure wird nach folgender Vorschrift erhalten:

100 *g* Aldehyd, 150 *g* Essigsäureanhyrid und 50 *g* frisch geschmolzenes, gepulvertes Kaliumacetat werden am Rückflußkühler im Ölbad erhitzt. Bei 150° beginnt eine lebhafte Reaktion, das bis dahin großenteils ungelöste Kaliumacetat geht in Lösung und die Flüssigkeit erhitzt sich auf 180 bis 190°. Wenn die Intensität der Reaktion nachgelassen hat, erhitzt man weiter auf diese Temperatur, um nach 8 Stunden in Wasser zu gießen. Die ausgeschiedene, körnige Masse wird abgesaugt, überschüssige Sodalauge zugefügt und mit Wasserdampf behandelt. Dabei gehen kleine Mengen unverbrauchten Chlorbenzaldehyds über und das Kaliumsalz geht unter Hinterlassung von ein wenig Harz in Lösung.

Wenn kein Aldehyd mehr im Destillat nachweisbar ist, läßt man erkalten und filtriert in verdünnte Salzsäure. Dadurch wird die Chlorzimtsäure schon fast rein ausgefällt.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet sie schöne, glänzende Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 211°.

Die Säure ist leicht löslich in siedendem Alkohol und Äther, weniger in Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

0·7443 *g* verbrauchten 20·15 *cm*³ Lauge vom Index 0·2012.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	183·5	182·5

Natriumsalz.

Das Salz fällt in schönen Nadeln aus, wenn man die Chlorzimtsäure in einem kleinen Überschuß heißer Natronlauge löst. Es läßt sich gut aus Wasser, in dem es in der Hitze leicht löslich ist, ebenso aus heißem Alkohol umkrystallisieren. Das

ähnliche Kaliumsalz ist in Wasser noch weit leichter löslich. Im Überschuß der betreffenden Lauge sind diese Salze schwer löslich, so daß man sie auf leichte Weise isolieren kann.

Orthochlorzimtsäuremethylester.

Durch Erhitzen der Säure mit der dreifachen Menge Methylalkohol und dem halben Gewicht Schwefelsäure am Rückflußkühler erhalten. Gelbliches Öl, das bei 278 bis 279° unzersetzt destilliert.

Das farblose Destillat konnte durch starkes Abkühlen zum Erstarren gebracht werden. Schmelzpunkt, mit eingesenktem Thermometer bestimmt, 10·5°. Schöne, große, strahlig gruppierte Krystallplatten. Der Ester riecht angenehm zimtsäureähnlich.

0·2230 *g* lieferten 0·2650 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9O_2Cl$
CH_3O	15·7	15·8

Orthochlorzimtsäureamid.

Das Amid wurde sowohl aus dem Ester, als über das mittels Thionylchlorid erhaltene Chlorzimtsäurechlorid dargestellt.

Schüttelt man den Methylester mehrere Tage lang mit konzentriertem wässerigem Ammoniak, oder erhitzt man ihn damit 12 Stunden lang auf 100°, so geht er nahezu quantitativ in das Amid über, das sogleich sehr rein in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 168° erhalten wird.

Das mittels Thionylchlorid erhaltene Amid muß zu seiner Reinigung zweimal aus Alkohol umkrystallisiert werden und zeigt dann den gleichen Schmelzpunkt. Das Amid ist leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Petroläther.

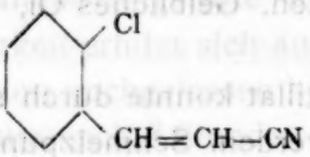
I. 0·1978 *g* lieferten 14 cm^3 Stickstoff bei 747 *mm* und $t = 27°$.

II. 0·1868 *g* lieferten 0·1493 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
N	7·6	—	7·7
Cl	—	19·8	19·5

Orthochlorzimtsäurenitril.



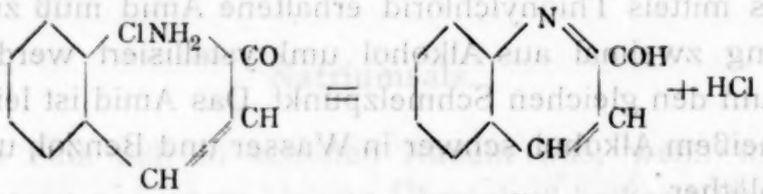
4 *g* Chlorzimtsäureamid wurden mit der fünffachen Menge Thionylchlorid 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, das überschüssige Thionylchlorid aus einem Kochsalzbad im Vakuum abdestilliert und der flüssige Rückstand in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht. Aus Petroläther, worin die Substanz in der Wärme leicht löslich ist, wird sie in schönen, zu Drusen vereinigten Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 40°.

0·1661 *g* gaben 0·4036 *g* Kohlendioxyd und 0·0598 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_9H_6ClN
C	66·3	66·1
H	4·0	3·7

Wenn man auf Orthochlorzimtsäure bei Gegenwart von Kupfer Ammoniak einwirken läßt, so wird nach gleichzeitigen Versuchen von Hans Meyer und Beer Carbostyril erhalten. Ich habe versucht, von Chlorzimtsäureamid ausgehend, nach der Gleichung



die entsprechende Ringschließung zu erreichen. Die Versuche verliefen aber, auch bei Anwesenheit von Kupfer und bei hohen

Temperaturen negativ. Das Säureamid blieb entweder unverändert oder es trat vollständige Zersetzung ein.

Orthochlorhydrozimtsäure (Chlorphenylpropionsäure).

Gabriel und Herzberg sind[1] durch Kochen der Chlorzimtsäure mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor zur Orthochlorphenylpropionsäure gelangt.

Bemerkenswerterweise gelingt, wie ich gefunden habe, diese Reaktion auch in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, und zwar sehr leicht, ohne daß das Chlor aus dem Kern eliminiert würde.

Das ist insofern merkwürdig, als bekanntlich Marie[2] gefunden hat, daß, wenn man substituierte Zimtsäuren mit Natriumamalgam zur entsprechenden gesättigten Säure reduzieren will, die Substituenten früher angegriffen werden, als die Doppelbindung. So erhält man z. B. bei der Reduktion der Nitrozimtsäuren primär Aminozimtsäuren und nicht Nitropropionsäuren.

5 *g* Chlorzimtsäure wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und in einem Stöpselglas allmählich unter häufigem Schütteln mit 50 *g* vierprozentigem Natriumamalgam versetzt. Die Lösung muß klar bleiben; scheiden sich beim Stehen Krystalle des, wie weiter oben mitgeteilt, in überschüssiger Lauge schwerlöslichen chlorzimtsauren Natriums aus, so muß dieses Salz durch Wasserzusatz wieder in Lösung gebracht werden. Das Ende der Reaktion macht sich durch intensive Wasserstoffentwicklung bemerkbar. Man trennt dann vom Quecksilber, säuert an und krystallisiert die Chlorhydrozimtsäure aus viel Wasser um. Wenn die Reaktion gelungen ist, muß das Rohprodukt unter siedendem Wasser schmelzen und vollständig löslich sein. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 97°. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

Orthochlorphenylpropionsäuremethylester.

5 *g* Säure wurden mit 15 *g* Methylalkohol und 3 *g* konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden lang am Rückflußkühler

[1] Berl. Ber., *16*, 2037 (1883).

[2] C. r., *140*, 1248 (1905).

gekocht und der in üblicher Weise isolierte Ester rektifiziert. Er siedet unzersetzt bei 255°. Bei starkem Abkühlen erstarrt er zu einem Glase, das nicht in krystallinische Form gebracht werden konnte.

Orthochlorphenylpropionsäureamid.

Mittels Thionylchlorid in der üblichen Weise dargestellt. Aus stark verdünntem Alkohol große, dünne Blättchen, aus Benzol lange Nadeln vom Schmelzpunkt 119°.

In Alkohol und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich, unlöslich in Petroläther, Aceton und Eisessig.

0·2305 *g* gaben 15·5 *cm*³ Stickstoff bei 740 *mm* Druck und $t = 27°$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N.....	7·2	7·1

Orthochlorphenylpropionsäurenitril.

Durch Kochen des Amids mit Thionylchlorid. Das Nitril läßt sich unzersetzt destillieren. Siedepunkt 267 bis 268°.

Bei der Reduktion dieses Nitrils entstand nicht, wie ich gehofft hatte, Chlorphenylpropylamin, sondern unter Resubstitution des Halogens Phenylpropylamin.

Die Reduktion gelang am besten mit Natrium und Alkohol.

Das Phenylpropylamin zeigte alle in der Literatur hierfür angegebenen Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Siedepunkt 215°. Nach dem Diazotieren entstand der bei 235° siedende Phenylpropylalkohol. Beilsteinsche Probe mit dem Amin negativ.

Das Chlorhydrat ließ sich aus Benzol gut umkrystallisieren. Es schmilzt bei 216°. Die Chlorbestimmung wurde durch Titration nach Volhard ausgeführt.

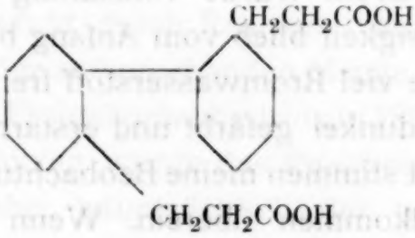
Der Ersatz von aromatisch gebundenem Halogen durch Hydroxyl selbst durch Ätzalkalien ist bekanntlich nur außerordentlich schwer ausführbar. Es war darum sehr interessant, aus dem D. R. P. 249939 der Farbenfabriken vormals Friedrich

Bayer & Co. in Elberfeld zu ersehen, daß die halogenierten Phenole, mit den Oxyden der alkalischen Erden erhitzt, in die entsprechenden Polyphenole übergehen.

Bei analogem Verhalten müßte die Phenylchlorpropionsäure in Melilotsäure übergehen:

Dementsprechend wurden 20 *g* Chlorhydrozimtsäure mit 50 *g* Ätzbaryt und wenig Wasser zu einem Teig angerührt und im Autoklaven durch 15 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. Das dunkle Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, wobei fast alles in Lösung ging. Es wurde siedend heiß filtriert. Schon während des Abkühlens fielen weiße, voluminöse Flocken aus, die sich als das Bariumsalz einer Säure erwiesen. Letztere, durch Salzsäure freigemacht und aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildete glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 180 bis 181°. Schon daraus geht hervor, daß nicht die um 100° tiefer schmelzende Melilotsäure entstanden sein konnte.

Die Analyse ergab $C = 72 \cdot 0\%$ und $H = 6 \cdot 4\%$. Die Titration führte zum Molekulargewicht $(155)_x$. Möglicherweise liegt also hier eine Säure $C_{18}H_{18}O_4$ der Konstitutionsformel:



vor.

Während also hier die Einwirkung von Baryt nicht zu dem erwarteten Resultate führte, gelingt es, wie Hans Meyer und Beer gleichzeitig mit mir fanden,[1] mittels Kalium- oder Natriumhydroxyds zur Melilotsäure zu gelangen.

Derivate der Melilotsäure.

Melilotsäureanhydrid. Das Melilotsäureanhydrid, das als Dihydrocumarin ein gewisses Interesse besitzt, kann durch

[1] Siehe die Mitteilung »Eine neue Synthese des Cumarins«. Diese Monatshefte, *34*, 1913.

Destillieren der Säure oder, nach Hochstetter,[1] durch Lösen der Säure in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure erhalten werden. Wie ich gefunden habe, kann man zum gleichen Zweck auch Thionylchlorid verwenden. Das Reaktionsprodukt ist sofort rein und zeigt bei der Destillation den richtigen Siedepunkt 272°. Beim Abkühlen erstarrt das Anhydrid zu schönen Krystallen, die bei 25° schmelzen.

Wie gleichzeitig berichtet wird,[2] kann man, entgegen der Angabe von Hochstetter nicht durch Erhitzen des Melilotsäureanhydrids mit Brom auf 170° zum Cumarin gelangen; es tritt vielmehr eine komplizierte Reaktion ein, die ich näher studiert habe.

Einwirkung von Brom auf Melilotsäureanhydrid bei 170°.

Es wurde nach der Vorschrift Hochstetter's vorgegangen. Reines Anhydrid wurde in einem Proberöhrchen im Paraffinbad auf 170° erhitzt, dann mittels eines langsamen Luftstromes Bromdampf (auf 1 Mol des Anhydrids 1 Mol Brom) hindurchgesaugt und währenddessen die Temperatur auf 170 bis 200° gehalten. Das Brom wurde vollständig absorbiert. Der Raum über der Flüssigkeit blieb vom Anfang bis zum Ende ungefärbt und es wurde viel Bromwasserstoff frei. Das Produkt der Einwirkung war dunkel gefärbt und erstarrte beim Abkühlen vollständig. Soweit stimmen meine Beobachtungen mit denen Hochstetter's vollkommen überein. Wenn dieser Forscher dann aber weiter angibt, daß das Produkt kein Brom enthält, so steht das im Widerspruch mit meinen Resultaten. Nach Hochstetter soll das Reaktionsprodukt im wesentlichen aus Cumarin bestehen, das nur durch etwas Harz verunreinigt sei. Durch Wasserdampf lasse sich das Cumarin sogleich ganz rein erhalten. Als ich Wasserdampf durch das Produkt schickte, erhielt ich ein schwer flüchtiges, kleinkrystallinisches Destillat und einen nicht flüchtigen Anteil, der aus der wässerigen Lösung in Nadeln ausfiel. Beide Produkte waren stark bromhaltig.

[1] Ann., *226*, 355 (1884).

[2] Siehe die Mitteilung »Eine neue Synthese des Cumarins«. Diese Monatshefte, *34*, 1913.

Das mit Wasserdampf flüchtige Produkt wurde aus viel Wasser umkrystallisiert. Dann wurde, nachdem durch weiteres Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel der Schmelzpunkt (154°) sich nicht mehr erhöhte, weiter aus Petroläther umkrystallisiert. Dadurch gelang es, den Schmelzpunkt auf 161° zu erhöhen.

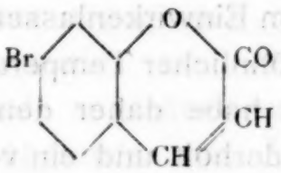
0·1411 *g* lieferten 0·1176 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Br	35·5	35·5

Wie man sieht, stimmen Schmelzpunkt und Analyse genau mit dem für das von Perkin[1] dargestellte Bromcumarin gefundenen überein.

Um die Substanz mit diesem Derivat, dessen Formel



aus der Synthese gefolgert werden kann, zu vergleichen, habe ich das Perkin'sche Produkt durch Erhitzen von 1,2,5-Bromsalicylaldehyd (5 *g*) mit der entsprechenden Menge Kaliumacetat und der doppelten Menge Essigsäureanhydrid auf 180° dargestellt. Nach achtstündigem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgekocht, wobei hauptsächlich der unverbrauchte Aldehyd in Lösung geht und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Es erschienen auch hier die charakteristischen feinen weißen Flocken wie beim Destillieren des Produktes aus Melilotsäure. Das so erhaltene Bromcumarin wurde ebenfalls aus Petroläther umkrystallisiert und sehr rasch rein vom konstanten Schmelzpunkt 161° erhalten. Es glich in allen Stücken dem aus Melilotsäureanhydrid erhaltenen Produkte. Auch der Mischungsschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Sonach ist das bei der Einwirkung von Brom auf Melilotsäureanhydrid entstehende, mit Wasserdampf flüchtige Derivat als 5-Bromcumarin anzusprechen.

[1] Berl. Ber., *33*, 2327 (1900).

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil des Reaktionsproduktes von Brom und Melilotsäureanhydrid wurde in siedendem Wasser gelöst, von ein wenig Harz abfiltriert und die in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Dann wurde noch zweimal in siedendem Benzol aufgenommen und schließlich ein Produkt erhalten, das konstant bei 142° schmolz und farblose Krystalle bildete, die sich an der Luft und im Licht schwach rosa färbten.

0·1928 *g* neutralisierten 9·25 *cm*³ Lauge vom Index 0·0864.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht.....	242	245

Titration und Schmelzpunkt ließen also vermuten, daß das Produkt mit der Brommelilotsäure identisch sei, die man nach Hochstetter beim Einwirkenlassen von Brom auf Melilotsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelkohlenstofflösung erhält. Ich habe daher den betreffenden Versuch von Hochstetter wiederholt und ein vollkommen identisches Produkt erhalten, das auch, mit dem bei höherer Temperatur gewonnenen gemengt, unveränderten Schmelzpunkt besaß. Schneller als nach Hochstetter kann man die Brommelilotsäure erhalten, wenn man die Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff und Brom dem direkten Sonnenlicht aussetzt. Die Reaktion ist dann bereits in einer Stunde beendet.

Auch die so erhaltene bromierte Säure wurde titriert.

0·2134 *g* verbrauchten 10·1 *cm*³ alkoholischer Lauge vom Index 0·0866.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht.....	244	245

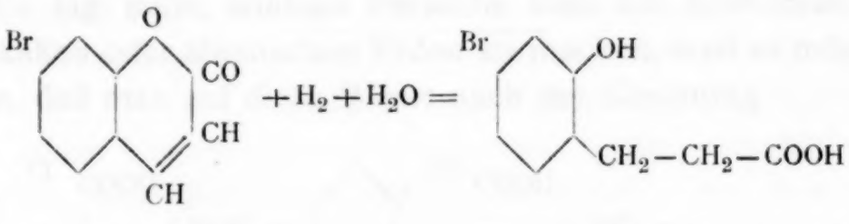
Konstitutionsbestimmung der Brommelilotsäure.

Erhitzt man die Brommelilotsäure auf höhere Temperatur, so verliert sie Wasser und geht in ihr bei 105° schmelzendes Anhydrid über. Dieses Anhydrid ist außerordentlich beständig und läßt sich, wie ich gefunden habe, unter Atmosphärendruck bei 320 bis 322° unzersetzt destillieren.

Dies bestätigt die Vermutung von Hochstetter, daß das Halogen in dieser Verbindung sich nicht in der Seitenkette befinde.

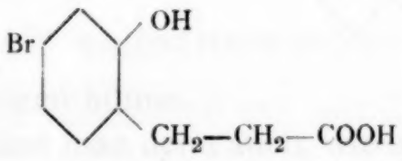
Ich habe auf verschiedene Art, durch Oxydation, die Überführung der Brommelilotsäure in die entsprechende Bromsalicylsäure auszuführen versucht, aber vergeblich. Dagegen gelang es, in folgender Weise die Stellung des Bromatoms zu ermitteln.

1 *g* Bromcumarin wurde in einer Stöpselflasche mit 200 cm^3 Wasser übergossen, dem etwas Alkohol zugesetzt worden war, um die Substanz leichter benetzbar zu machen. Dann wurden unter andauerndem Schütteln im Verlauf eines Tages und bei der Temperatur des mäßig erwärmten (40 bis 60°) Wasserbades, in dem die Operation vorgenommen wurde, 13 *g* zweiprozentiges Natriumamalgam eingetragen. Die alkalische Lösung wurde vom Quecksilber abgegossen und zur Entfernung unangegriffenen Bromcumarins mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Dann wurde angesäuert und wieder mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers krystallisierte die nach der Gleichung



entstandene Brommelilotsäure aus, die sich in jeder Beziehung als mit der früher beschriebenen Säure identisch erwies.

Die durch Einwirkung von Brom auf Melilotsäure entstehende Säure besitzt daher die Formel

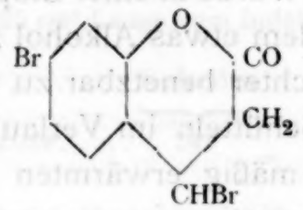


Einwirkung von Brom auf Brommelilotsäureanhydrid.

Läßt man ein weiteres Mol Brom bei 170 bis 200° auf Brommelilotsäureanhydrid einwirken, so wird das Brom unter

Bildung von Bromwasserstoff quantitativ verbraucht. Das Reaktionsprodukt, mit Wasserdampf behandelt, ergab Bromcumarin in sehr guter Ausbeute.

Darnach ist der Verlauf der Einwirkung von Brom auf Melilotsäureanhydrid unter den von Hochstetter angegebenen Bedingungen offenbar der, daß sich primär 5-Brommelilotsäureanhydrid bildet, von der dann ein Teil von weiteren Brommengen in das unbeständige, in der Seitenkette bromierte Produkt



verwandelt, das bei der angewandten Temperatur in Bromwasserstoff und Bromcumarin zerfällt.

Eine neue Synthese des Cumarins

von

Hans Meyer, Robert Beer und **Grete Lasch.**

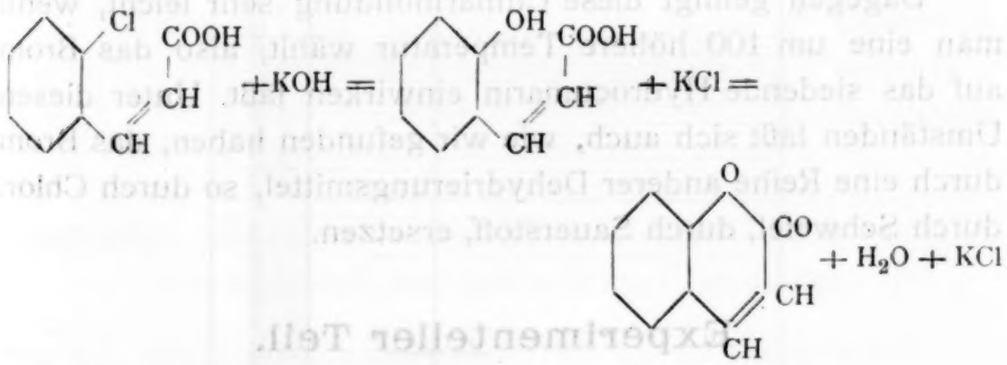
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Wie gleichzeitig mitgeteilt wird,[1] läßt sich das Halogen der Orthochlorzimtsäure bei Gegenwart von Kupfer leicht durch Ammoniak ersetzen und man gelangt dadurch zu einer bequemen Darstellungsweise des Carbostyrils.

Es lag nahe, analoge Versuche statt mit Ammoniak mit Ätzalkalien oder alkalischen Erden zu machen, weil es möglich schien, daß man auf diese Weise nach der Gleichung



zum Cumarin gelangen könne.

Tatsächlich kann man denn auch, wie wir gefunden haben, die Bildung von Spuren von Cumarin beim Erhitzen von Chlorzimtsäure mit wässeriger Lauge, zumal mit Barytlauge, unter Druck konstatieren; aber die Temperatur, bei der das Halogen

[1] Hans Meyer und R. Beer, Monatshefte für Chemie, *34* (1913).

substituiert wird, fällt mit der Zersetzungstemperatur der Chlorzimtsäure zusammen, so daß es aussichtslos erscheint, eine Darstellungsweise des Cumarins auf diesem Wege erreichen zu wollen.

Es wurde daher, und zwar mit Erfolg, versucht, die Stabilität der als Ausgangsmaterial dienenden Säure durch Absättigung ihrer Doppelbindung zu erhöhen. Wenn man also an Stelle der Chlorzimtsäure die Chlorhydrozimtsäure mit Alkalien unter Druck erhitzt, so gelangt man, auch ohne Zusatz von Katalysatoren, die sich für die Carbostyrilsynthese als unerläßlich erwiesen hatten, zur Melilotsäure, die das Hydrat des Dihydrocumarins bildet.

Vom Dihydrocumarin hofften wir auf dem von Hochstetter[1] angegebenen Wege — durch Erhitzen der Substanz mit Brom auf 170° — zum Cumarin zu gelangen; es hat sich aber, wie in der gleichzeitig erscheinenden Mitteilung von G. Lasch ausgeführt wird, gezeigt, daß bei dieser Temperatur das Brom, sowie bei gewöhnlicher Temperatur, zunächst in den Kern geht, und daß erst das so entstandene Brommelilotsäureanhydrid unter intermediärer Bildung eines Dibromderivates in Bromcumarin zerfällt, während die Bildung von unsubstituiertem Cumarin unter den von Hochstetter angegebenen Bedingungen nicht statthat.

Dagegen gelingt diese Cumarinbildung sehr leicht, wenn man eine um 100 höhere Temperatur wählt, also das Brom auf das siedende Hydrocumarin einwirken läßt. Unter diesen Umständen läßt sich auch, wie wir gefunden haben, das Brom durch eine Reihe anderer Dehydrierungsmittel, so durch Chlor, durch Schwefel, durch Sauerstoff, ersetzen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Orthochlorzimtsäure.

Zur Darstellung der Chlorzimtsäure kann man, wie wir angegeben haben, vom Orthochlorbenzaldehyd ausgehen. Ökonomischer dürfte es aber sein, an Stelle des Aldehyds das

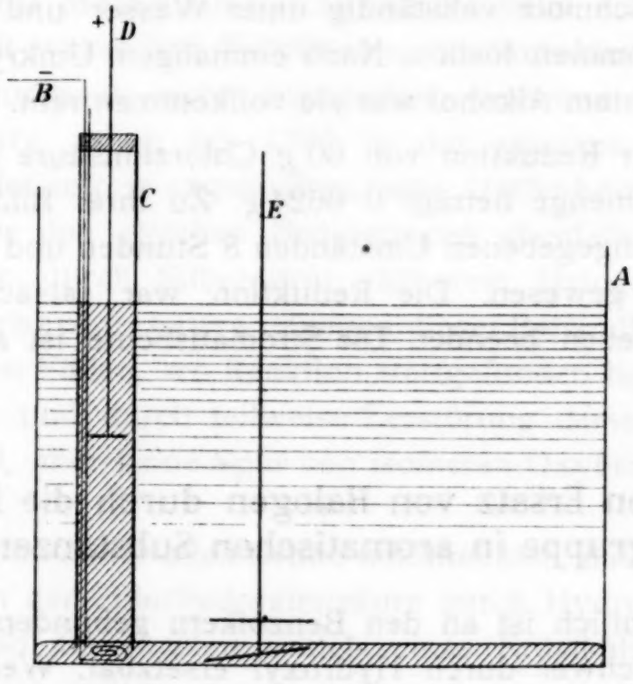
[1] Ann. *226*, 355 (1884).

Orthochlorbenzalchlorid zu wählen, das man in Anlehnung an das D. R. P. 17467 mit Kaliumacetat folgendermaßen zur Reaktion bringt.

1 Mol Orthochlorbenzalchlorid, 1·8 Mol Eisessig und 5 Mol Kaliumacetat wurden im Ölbade 40 Stunden lang auf 210 bis 220° (Ölbadtemperatur) erhitzt und dann das nicht angegriffene Benzalchlorid mit der Essigsäure durch Wasserdampf abgetrieben. Die zurückbleibende Chlorzimtsäure wird in der beschriebenen Weise gereinigt.

2. Darstellung der Orthochlorphenylpropionsäure (Chlorhydrozimtsäure).

Bequemer als mittels Natriumamalgam kann man die Reduktion der Chlorzimtsäure auf elektrolytischem Wege ausführen. Der hiezu dienende Apparat und die Art der Ausführung dürften sich auch für andere Zwecke empfehlen.



In einen breiten, dickwandigen Glaszylinder *A* wird eine 3 *cm* hohe Quecksilberschicht gebracht, in die nahe am Rande des Gefäßes ein Lampenzylinder 1 *cm* tief eintaucht. In den Zylinder *C* wird 25prozentige Natronlauge gefüllt. Als positive Elektrode dient ein dicker Nickeldraht *D*, der an seinem unteren

Ende eine Nickelscheibe trägt; die negative Elektrode *B* wird durch ein Glasrohr isoliert bis nahe an den Boden des Gefäßes *A* geführt und besteht aus einem 2 *mm* dicken, unten spiralig gewundenen Eisendrahte.

In das Gefäß *A* werden 60 *g* Chlorzimtsäure, gelöst in 120 cm^3 Natronlauge von 25% und 1200 cm^3 Wasser, gebracht. Der Rührer *E*, welcher zwei fixe, senkrecht zueinander stehende Glasflügel trägt, taucht mit dem einen Flügel vollkommen unter das Quecksilber, während der andere die Lösung der Chlorzimtsäure durchzumischen bestimmt ist. Man läßt einen Strom von 2 Ampere pro 10 cm^2 Kathodenoberfläche und von 20·5 Volt hindurchgehen, während der Rührer sich in dauernder, nicht zu langsamer Bewegung befindet. Nachdem sehr wenig mehr als die berechnete Strommenge verbraucht worden ist, beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung an der Kathode, während vorher gar kein molekularer Wasserstoff sichtbar war.

Die in der beschriebenen Weise[1] isolierte Chlorhydrozimtsäure schmolz vollständig unter Wasser und war in der Hitze vollkommen löslich. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol war sie vollkommen rein.

Die zur Reduktion von 60 *g* Chlorzimtsäure notwendige Wasserstoffmenge beträgt 0·6624 *g*. Zu ihrer Bildung wären unter den angegebenen Umständen 8 Stunden und 48 Minuten notwendig gewesen. Die Reduktion war tatsächlich nach 9 Stunden eben beendet. Die Stromausbeute ist also nahezu theoretisch.

3. Über den Ersatz von Halogen durch die Hydroxylgruppe in aromatischen Substanzen.

Bekanntlich ist an den Benzolkern gebundenes Halogen nur sehr schwer durch Hydroxyl ersetzbar. Wenn dieselbe dennoch erzwungen wird, so ist meist als Neben- oder Hauptreaktion eine Umlagerung zu konstatieren.[2]

[1] G. Lasch, a. a. O.

[2] Hans Meyer, Analyse u. Konst. Best. org. Verbindungen. 2. Auflage, (1909), p. 422.

So wird aus *p*-Bromphenol ausschließlich Resorcin, aus den beiden anderen Bromphenolen daneben noch Brenzcatechin erhalten.

Salicylsäure entsteht beim Schmelzen von *m*-Brombenzoesäure mit Kali, während andrerseits die Kalischmelze der *o*-Chlorbenzoesäure viel *m*-Oxybenzoesäure neben wenig des Orthoderivates liefert.

Diese Umlagerungen werden meist vermieden, wenn man an Stelle der Ätzalkalien die Hydroxyde oder Carbonate des Calciums oder Bariums verwendet.

Es ist einleuchtend, daß hiebei die ortho- (und wahrscheinlich para-) substituierten Derivate leichter reagieren werden, als die nicht (negativierend) substituierten Metaderivate. Unter den verschiedenen Halogenderivaten werden die Chlorderivate am schwersten, die Jodderivate am leichtesten reagieren. Einige von uns in dieser Hinsicht ausgeführte Versuche bestätigen diese Voraussage.

So wurde Metabrombenzoesäure beim achtstündigen Erhitzen mit wässeriger Barytlösung im Autoklaven bei 190 bis 200° durchaus nicht angegriffen, während Orthojodbenzoesäure schon bei 170° in der gleichen Zeit alles Halogen in Ionenform abgespalten hatte, Orthobrombenzoesäure unter den gleichen Bedingungen ebenfalls reichliche Mengen von durch Silbernitrat fällbarem Halogen lieferte, Orthochlorbenzoesäure dagegen dieser Behandlung widerstand. In den Fällen, wo Reaktion stattgefunden hatte, wurde Salicylsäure und durch teilweise Zerstörung derselben gebildetes Phenol, aber keine Spur von isomeren Oxybenzoesäuren aufgefunden.

Wir hatten daher allen Grund anzunehmen, daß der Ersatz des Chlors in der Chlorhydrozimtsäure durch Hydroxyl, wenn überhaupt, so am ehesten mittels eines Erdalkalihydroxyds erreichbar sein müsse, zumal, während wir die bezüglichen Versuche anstellten, ein Patent darauf genommen worden ist,[1] halogenierte Phenole oder deren Substitutionsprodukte in die entsprechenden Polyphenole durch Erdalkalischmelze zu

[1] D. R. P. 249939 (1912).

gewinnen. Wie gleichzeitig mitgeteilt wird,[1] ist der Reaktionsverlauf in unserem Falle insofern ein anderer, als nicht durch Barium-, wohl aber durch Alkalihydroxyd die Umsetzung in dem gewünschten Sinne erfolgt.

4. Darstellung von Melilotsäure aus Chlorphenylpropionsäure.

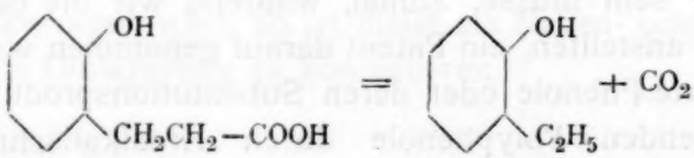
100 *g* Chlorhydrozimtsäure werden mit 200 *g* Natriumhydroxyd und 200 cm^3 Wasser 22 Stunden lang auf 245 bis 250° erhitzt.

Nach dem Öffnen des Autoklaven findet sich in dem Nickelbecher, in dem die Reaktion ausgeführt wird, eine bräunliche Flüssigkeit von schwachem Phenolgeruch. Man verdünnt, filtriert von kleinen Mengen Harz und säuert an. Wenn die Reaktion beendet und keine Chlorhydrozimtsäure mehr vorhanden ist, muß dabei eine klare oder höchstens schwach getrübte Lösung entstehen.

Die Titration des in der Flüssigkeit vorhandenen Chlors ergibt dann, daß alles Halogen in Ionenform übergeführt worden ist.

Aus der sauren Lösung läßt sich die Melilotsäure durch oftmaliges Ausschütteln mit Äther isolieren. Ausbeute über 90 %.

Um die Melilotsäure in ihr Anhydrid überzuführen, erhitzt man sie einige Zeit auf den Siedepunkt und destilliert dann, wobei das abgeschiedene Wasser tunlichst abgetrennt wird. Nach nochmaligem Destillieren ist das Anhydrid schon so rein, daß es beim Abkühlen vollständig zu einer bei 20 bis 25° schmelzenden Masse erstarrt. Es enthält aber dann noch immer Spuren von als Nebenprodukt entstandenem Orthoäthylphenol, dessen Bildung nach der Gleichung



[1] G. Lasch, a. a. O.

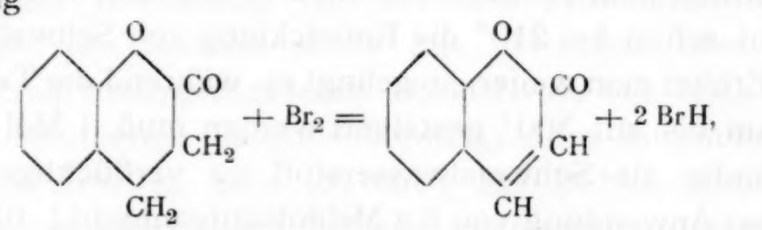
leicht verständlich ist. Will man die letzten Spuren dieser Verunreinigung entfernen, so muß man das Melilotsäureanhydrid unter starkem Abkühlen mit Petroleumpentan verreiben und in der Kälte abpressen. Das nach dieser Reinigung nochmals im Vakuum destillierte Melilotsäureanhydrid bleibt auch längere Zeit, natürlich im geschlossenen Gefäße, dem Lichte ausgesetzt, vollkommen farblos, während sich Spuren noch vorhandenen Phenols durch das Auftreten einer Rosafärbung bemerkbar machen.

5. Überführung des Melilotsäureanhydrids in Cumarin.

Wie schon mitgeteilt, muß zur Dehydrierung des Melilotsäureanhydrids, wenn Brom als wasserstoffabspaltendes Agens verwendet werden soll, eine um 100° höhere Temperatur angewendet werden als die von Hochstetter vorgeschriebene.

Darstellung von Cumarin mittels Bromdampfes.

Die Dehydrierung des Hydrocumarins erfolgt nach der Gleichung



wenn ein langsamer Strom von Bromdampf (1 Mol) über auf 270 bis 300° erhitztes Melilotsäureanhydrid geleitet wird. Die Erscheinungen sind ganz die gleichen wie bei der nach Hochstetter ausgeführten Reaktion, nur daß hier wirklich neben zirka 20% Harz reines, nicht bromiertes Cumarin erhalten wird.

Den Schmelzpunkt des durch Wasserdampfdestillation und durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigten Cumarins fanden wir bei 71°.

Darstellung von Cumarin mittels Chlors.

In ganz gleicher Weise wie mittels Broms läßt sich auch durch Chlor die Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen aus dem Dihydrocumarin ausführen.

Das Chlor wurde aus gewogenen Mengen Permanganat nach der Graebe'schen Methode dargestellt und die letzten Reste desselben aus dem Entwicklungskolben durch einen Luftstrom verdrängt. Die Ausbeute an Cumarin ist hier ebenfalls zwischen 70 bis 80%.

Darstellung von Cumarin mittels Sauerstoffes.

Auch durch einfaches Kochen von Melilotsäureanhydrid im Sauerstoffstrome während 5 bis 8 Stunden läßt sich Cumarin gewinnen. Die Ausbeute war hier infolge stärkerer Harzbildung weniger günstig, gegen 50%. Es erwies sich als ohne Einfluß, ob die Reaktion im diffusen Tageslichte oder im Quarzkolben im direkten Sonnenlichte oder unter den Strahlen der Quecksilberbogenlampe ausgeführt wurde. Luft allein bewirkt dagegen die Dehydrierung des Melilotsäureanhydrides, wenigstens in der angegebenen Zeit, nicht in merklicher Menge.

Dehydrierung des Dihydrocumarins durch Schwefel.

Erhitzt man Melilotsäureanhydrid mit reinem Schwefel, so beginnt schon bei 210° die Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Erhitzt man weiter, so gelingt es, während die Temperatur langsam bis auf 300° gesteigert werden muß, 1 Mol Schwefel vollständig als Schwefelwasserstoff zu verflüchtigen. Hiezu sind bei Anwendung von 3 *g* Melilotsäureanhydrid 10 Stunden erforderlich.

Der Kolbeninhalt hinterläßt dann nach dem wiederholten Auskochen eine bei Wasserbadtemperatur unschmelzbare, amorphe, bräunliche Masse in nicht großer Menge, während reichlich 70% an reinem Cumarin aus der wässerigen Lösung erhalten werden.

Dehydrierungen mit Chlor scheinen noch nicht ausgeführt worden zu sein und auch der Schwefel, der ja schon oftmals zur Entfernung von Wasserstoff, namentlich aus hydroaromatischen Verbindungen Verwendung gefunden hat, reagiert sonst nicht in so außerordentlich einfacher Weise; auch daß man hier mittels Sauerstoffes so leicht zu einer Wasserstoffabspaltung gelangt, erscheint sehr bemerkenswert.

Über das Dithiobrenzcatechin

von

J. Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit J. Carniol[1] beziehungsweise mit R. Tucaković[2] über das Trithiophloroglucin sowie über das Trithiomethylphloroglucin und einige Derivate derselben berichtet. Im Anschluß an diese Untersuchungen beschäftige ich mich mit meinen Mitarbeitern derzeit mit der Darstellung von Di- und Trithioderivaten der Homologen des Benzols sowie mit Versuchen über einige komplizierter zusammengesetzte Thioderivate von noch anderweitig substituierten Benzolverbindungen. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten habe ich auch das Dithiobrenzcatechin (1, 2-Phenylendithiol oder 1, 2-Phenylendimerkaptan) dargestellt, über das ich kurz berichten will, um mir die weitere Untersuchung dieser sowie diejenige der obgenannten Verbindungen zu sichern.

Als Ausgangsmaterial für das 1, 2-Phenylendithiol erschien das Orthobenzoldisulfochlorid geeignet. Dasselbe wurde laut Angaben der Literatur nach drei verschiedenen Verfahren erhalten. Zuerst stellte es anscheinend Drebes[3] dar, indem er die Metanilsäure sulfurierte, die so entstandene Anilindisulfosäure diazotierte, das Diazoprodukt mit Alkohol verkochte und die dabei sich angeblich bildende Benzoldisulfosäure chlorierte.

---

[1] Berl. Ber., *42*, 3252 (1909).

[2] Monatshefte für Chemie, *31*, 695 (1910).

[3] Berl. Ber., *9*, 553 (1876).

Später gelangten Armstrong und Napper,[1] zuletzt Hollemann und J. J. Polak[2] nach von der oben angeführten sowie auch untereinander verschiedenen Methoden zum Orthobenzoldisulfochlorid. Während aber die letztgenannten Autoren den Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 142° beobachteten in Übereinstimmung mit Armstrong und Napper (140°), hatte Drebes seinerzeit den Schmelzpunkt der von ihm dargestellten Verbindung bei 105° ermittelt. Hollemann und Polak schließen aus diesem abweichenden Befunde, sowie aus den divergenten Beobachtungen bezüglich der Löslichkeit des Bariumsalzes der dem Chlorid zugrundeliegenden Sulfosäure, daß das von Drebes dargestellte Chlorid nicht das Orthobenzoldisulfochlorid sein könne. Sie übersahen bei diesem Anlasse, daß diese Schlußfolgerung gar nicht mehr nötig war, da Zander[3] bereits viel früher — kurz nach der Publikation von Drebes — gezeigt hatte, daß die nach den Angaben von Drebes dargestellte Diazoverbindung beim Verkochen mit Alkohol die Diazogruppe nicht gegen Wasserstoff, sondern gegen den Äthoxylrest austauscht, so daß das von Drebes beschriebene, aber erst von Zander analysierte Chlorid dasjenige einer Phenetoldisulfosäure ist. Dieses Übersehen von Hollemann und J. J. Polak erklärt sich damit, daß in Beilstein's Handbuch, Bd. II, p. 116, unter *o*-Benzoldisulfochlorid die von Drebes zuerst dargestellte Verbindung registriert erscheint, obwohl dieselbe Verbindung im Sinne der Richtigstellung durch Zander auch auf p. 833 desselben Bandes als Phenetoldisulfochlorid angeführt wird. Auch in Beilstein's Ergänzungsband II werden zwar die Angaben von Armstrong und Napper über *o*-Benzoldisulfochlorid angeführt, die Daten des Hauptwerkes jedoch nicht richtiggestellt.[4] Dieser Umstand hat es wohl auch verursacht, daß Deuss[5] ein Produkt, welches er beim Abbau

[1] Proc. Chem. Soc., *16*, 160 (1900).

[2] Rec. Trav. Chim., *29*, 416 (1910).

[3] Ann., *198*, 25 (1879).

[4] Auch in Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bd. II, 11. Aufl. (1913) wird auf p. 175 die Darstellung der Orthobenzoldisulfosäure nach den bereits längst berichtigten Angaben von Drebes geschildert.

[5] Berl. Ber., *41*, 2329 (1908).

des Thianthrendisulfons mittels Phosphorpentachlorid neben Orthodichlorbenzol isolierte, für *o*-Benzoldisulfochlorid hielt. Die betreffende Verbindung gab nämlich bei der Analyse Werte, die mit den für Benzoldisulfochlorid berechneten völlig übereinstimmten und zeigte ferner den gleichen Schmelzpunkt, wie ihn Drebes, respektive Zander beobachtet hatten. Die Entstehung dieses vermeintlichen *o*-Benzoldisulfochlorids war ein integrierender Bestandteil des von Deuss angestrebten Beweises für die beiderseitige Orthostellung der Schwefelatome im Thianthren. Auf Grund obiger Auseinandersetzungen ist nun diese Beweisführung wohl nicht mehr ganz stichhaltig.

Das von Deuss aus dem Thianthrendisulfon erhaltene Produkt gedenke ich neuerlich darzustellen, um die Konstitution dieser Verbindung aufzuklären. Es ist nämlich jedenfalls auffällig, daß diese Substanz die prozentische Zusammensetzung eines Benzoldisulfochlorids besitzt, aber einen Schmelzpunkt zeigt, der von dem der drei bekannten und wohl einzig möglichen Benzoldisulfochloride abweicht und anscheinend nur zufällig mit dem des Phenetoldisulfochlorids übereinstimmt.

Die weitere Untersuchung des in der vorliegenden Arbeit zu beschreibenden Dithiobrenzcatechins wird es hoffentlich bald ermöglichen, die auf Grund anderweitiger Versuche kaum mehr strittige Frage nach der Anordnung der Schwefelatome im Molekül des Thianthrens auch durch die Synthese experimentell zu beantworten.

Für meine Versuche wurde das *o*-Benzoldisulfochlorid nach den Angaben von Hollemann und J. J. Polak dargestellt, wobei bloß die Überführung des nach der Leuckart'schen Reaktion erhaltenen Xanthogenates durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die Disulfosäure einige Schwierigkeiten verursachte, indem die Ausbeute weit hinter den Angaben obgenannter Autoren zurückblieb. Es bildete sich nämlich, offenbar infolge kleiner, bisher nicht aufgeklärter Abweichungen in den Versuchsbedingungen, in wechselnder, aber stets beträchtlicher Menge ein Nebenprodukt, dessen Untersuchung im Gange ist. Das *o*-Benzoldisulfochlorid zeigte im übrigen die von Hollemann und J. J. Polak angegebenen Eigenschaften.

Das Chlorid wurde mit Zinn und konzentrierter Salzsäure reduziert, analog wie dies beim Trithiomethylphloroglucin[1] bereits beschrieben ist. Hierbei entstanden vorübergehend braunrot gefärbte, feste Massen, die sich aber bei genügend langer Reduktion vollständig auflösten. Beim Einleiten von gespanntem Wasserdampf konnte das Reduktionsprodukt anscheinend vollkommen überdestilliert werden. Auffällig war es, daß rote Aggregate auch außerhalb der Flüssigkeit an den Wandungen des Kolbens entstanden und daß auch im Kühler, respektive in der Vorlage statt einer weißen Krystallmasse oder eines farblosen Öles eine rote Masse sich abschied, die fallweise fest oder halbflüssig war. Hierbei waren die zuerst übergehenden Anteile zwar vielfach farblos, färbten sich jedoch im weiteren Verlaufe der Destillation stets mehr oder minder rasch rot. Eine Untersuchung der bei längerem Stehen unter Wasser erstarrenden Produkte führte bald zu einer Aufklärung bezüglich der Zusammensetzung derselben. Es zeigte sich nämlich, daß diese Substanz beim Verbrennen beträchtliche, allerdings wechselnde Mengen von Asche hinterließ, die aus Zinnoxyd bestand. Das rote Reaktionsprodukt enthielt also offenbar ein Gemenge des bei der Reduktion entstandenen Dithiols und einer Verbindung, die dieses Dithiol mit dem überdestillierten Zinnchlorür gebildet hatte. Dieses Rohprodukt nimmt infolge der Flüchtigkeit des freien Dithiols im Vakuum beträchtlich an Gewicht ab, wird dann nach einiger Zeit konstant, wobei eine rote, zinnhaltige Substanz zurückbleibt. Aus dem bei der Reduktion primär erhaltenen roten Körper kann dementsprechend bei der Destillation im Vakuum eine ansehnliche Menge einer rasch erstarrenden Flüssigkeit abdestilliert werden, wobei im Destillationskolben die oben erwähnte Zinnverbindung verbleibt.

Die beim Abkühlen des überdestillierten Öles sich bildende weiße Krystallmasse besitzt einen sehr intensiven unangenehmen Geruch, schmilzt bei zirka 28° und erstarrt bei etwa 26°. Sie destilliert bei einem Druck von 17 *mm* bei 119 bis 120° über und ist in Alkohol, Äther, Benzol und Essigäther leicht löslich.

[1] L. c.

Auf Grund der Analysen erwies sich diese Substanz als das gesuchte Dithiobrenzcatechin. Diese sowie die folgenden Analysen wurden nach der mikroanalytischen Methode von Prof. Pregl durch Herrn Dr. Lieb ausgeführt, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

4·548 *mg* Substanz: 8·48 *mg* Kohlensäure und 1·72 *mg* Wasser.
4·493 *mg* Substanz: 8·39 *mg* Kohlensäure und 1·76 *mg* Wasser.
6·723 *mg* Substanz: 21·935 *mg* Bariumsulfat.
Ber. für $C_6H_6S_2$: C 50·64; H 4·25; S 45·11.
Gef.: C 50·85, 50·93; H 4·23, 4·33; S 44·82.

Die beim Überdestillieren des Dithiols im Kölbchen verbleibende rote Zinnverbindung ist in verdünnten Säuren fast unlöslich, in Alkalien hingegen löslich. Sie wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, wobei sich zunächst ein farbloses Produkt abscheidet, das sich aber besonders beim Erwärmen rasch rot färbt. Die Zinnverbindung ist ferner in konzentrierter Salzsäure besonders in der Wärme löslich, scheidet sich aber aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser neuerlich ab. In Wasser suspendiertes geschmolzenes oder in Alkohol gelöstes Dithiol gibt mit wässeriger, beziehungsweise alkoholischer Zinnchlorürlösung sofort einen weißen bis gelblichen Niederschlag, der sich rasch rot färbt. Die Analysen der nach den verschiedenen Methoden dargestellten Zinnverbindung gestatten es noch nicht, eine endgültige Formel für dieselbe aufzustellen; es scheint nämlich, daß derselben stets noch Verunreinigungen beigemengt sind. Hier mögen die Analysen des beim Abdestillieren des Dithiols verbleibenden Rückstandes (*a*), sowie diejenigen eines aus einer alkalischen Lösung des Dithiols auf Zusatz von Zinnchlorür und nachheriges Ansäuern abgeschiedenen Produktes (*b*) angeführt werden.

a) 5·557 *mg* Substanz: 7·58 *mg* Kohlensäure und 1·085 *mg* Wasser.
5·580 *mg* Substanz: 7·60 *mg* Kohlensäure, 1·20 *mg* Wasser, 1·667 *mg* Zinnoxyd.
6·893 *mg* Substanz: 15·91 *mg* Bariumsulfat.
b) 5·039 *mg* Substanz: 6·83 *mg* Kohlensäure und 1·13 *mg* Wasser.
7·354 *mg* Substanz: 2·373 *mg* Zinnoxyd, 15·80 *mg* Bariumsulfat.

0·2288 *g* Substanz: 0·0737 *g* Zinnoxyd, 0·5027 *g* Bariumsulfat.[1]
0·1314 *g* Substanz: 0·2844 *g* Bariumsulfat.[1]

	a			*b*			
C	37·20	37·15	—	36·97	—	—	—
H	2·19	2·40	—	2·50	—	—	—
Sn	—	23·54	—	—	25·43	25·39	—
S	—	—	31·71	—	29·52	30·18	29·73

Die vollständige Aufklärung der Zinnverbindung muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Hier soll nur noch erwähnt werden, daß die relativ große Stabilität des Zinnsalzes an das Verhalten der Farblacke erinnert. Mit Zinnchlorür gebeizte Baumwolle gibt nun mit dem Dithiol allerdings eine Färbung; dieselbe haftet jedoch nicht fest an der Faser, die Farbschichte löst sich vielmehr beim Waschen allmählich — anscheinend mechanisch — von der Faser los. Das Dithiobrenzcatechin kann also vorläufig kaum als beizenziehender Farbstoff bezeichnet werden; die Leichtigkeit der Bildung, die Schwerlöslichkeit und insbesondere die intensive Farbe seiner Zinnverbindung dürften aber wohl auf die Orthostellung der beiden Thiolgruppen zurückzuführen sein. In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht es, daß sowohl bei der Darstellung des Dithioresorcins[2] durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das entsprechende Sulfochlorid, als auch bei der analogen Bildungsweise des Dithiohydrochinons[3] die betreffenden Autoren keine ähnlichen Zinnverbindungen beobachteten. Inwieweit unter geeigneten Umständen auch diese Dithiole mit Zinnchlorür Verbindungen eingehen, beziehungsweise mit welchen anderen Metallsalzen das *o*-Dithiol reagiert, soll noch weiter untersucht werden. Der Orthostellung kommt aber jedenfalls bezüglich der von mir beobachteten Tatsachen eine ähnliche Sonderstellung zu, wie dies in einer ganz anderen Richtung

[1] Diese Bestimmungen wurden nach dem üblichen Verfahren durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Rohre ausgeführt.

[2] Pazsche, J. für prakt. Chemie (2), *2*, 418 (1870); Körner und Monselise, Gazz. Chim. Ital., *6*, 141 (1876), sowie Zincke und Krüger, Berl. Ber., *45*, 3468 (1912).

[3] Körner und Monselise, Gazz. chim. Ital., *6*, 142 (1876).

Pfeiffer[1] bei der Untersuchung der von ihm dargestellten Zinnverbindungen feststellen konnte.

Die Ausbeute an Dithiobrenzcatechin ergibt sich aus nachfolgender Zusammenstellung. 5 *g* *o*-Benzoldisulfochlorid liefern bei der Reduktion etwa 2·4 *g* rotes Rohprodukt, aus diesem wurden 1·6 *g* Dithiol abdestilliert, entsprechend zirka 62% der theoretischen Ausbeute. Der verbleibende Rückstand dürfte auf Grund der oben angeführten Analysen zu etwa 70% aus Dithiol bestehen, enthält also noch etwa 20% der theoretisch berechneten Menge Dithiol. Die Gesamtausbeute beträgt also etwa 80% der Theorie, sie variiert aber bei den einzelnen Versuchen um mehrere Prozent. Die Darstellung des Dithiobrenzcatechins gelingt übrigens selbstverständlich auch nach dem Verfahren, das Zincke und Krüger[2] für die Reduktion des Metabenzoldisulfochlorids ausgearbeitet haben; es destilliert dabei direkt das freie Dithiobrenzcatechin über, es konnte aber trotzdem keine bessere Ausbeute erzielt werden als wie bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Bei diesem Anlasse muß jedoch bemerkt werden, daß beide Reduktionsverfahren bisher nur im kleinen Maßstab, d. h. mit 10 *g* in maximo ausgeführt wurden.

Das Dithiobrenzcatechin ist äußerst leicht oxydabel, anscheinend noch leichter als wie das Dithioresorcin. Die Oxydation erfolgt allmählich schon beim Stehen des Präparates. Eine alkoholische, beziehungsweise eine wässerig- oder alkoholisch-alkalische Lösung des Dithiols gibt mit einer zirka 2·5prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung einen weißen bis gelblichweißen Niederschlag. Ein ähnliches Produkt bildet sich auch bei längerem Stehen einer ammoniakalischen Lösung des Dithiols. Ebenso scheiden sich auch beim Erwärmen der alkalischen Lösung des Dithiols am Wasserbad nach einiger Zeit weiße Flocken ab. Das Oxydationsprodukt ist in Alkohol, Benzol, Essigäther sehr schwer löslich. Die Verbrennung der aus alkoholisch-alkalischer Lösung erhaltenen Substanz ergab Werte, die zwischen den für $C_6H_6S_2$ und $C_6H_4S_2$ berechneten

[1] Berl. Ber., *44*, 2653 (1911).

[2] L. c.

liegen und zeigte, daß das Produkt etwa 2% Asche enthielt. Um eine aschenfreie Substanz zu erhalten, wurde demnach eine Lösung des Dithiobrenzcatechins in Alkohol mit einigen Tropfen chemisch reinen Ammoniaks (Kahlbaum) und hierauf mit Perhydrol (Merck) versetzt. Das so erhaltene Oxydationsprodukt beginnt bei zirka 104° zu schmelzen, ist aber auch bei 140° noch nicht vollständig klar geschmolzen. Die Analyse des im Vakuum getrockneten Produktes ergab Werte, die mit den für ein Oxydationsprodukt berechneten ziemlich übereinstimmen. Die relativ große Abweichung dürfte auf die amorphe Natur des Produktes zurückzuführen sein.

4·403 *mg* Substanz: 8·195 *mg* Kohlensäure und 1·305 *mg* Wasser.
4·555 *mg* Substanz: 8·47 *mg* Kohlensäure und 1·155 *mg* Wasser.
Ber. für $(C_6H_4S_2)_2$: C 51·36; H 2·88.
Gef.: C 50·76, 50·72; H 3·32, 2·84.

Zur weiteren Charakterisierung des Dithiobrenzcatechins mögen vorläufig — eine weitergehende Untersuchung desselben kann erst nach Darstellung größerer Mengen des Ausgangsmaterials vorgenommen werden — nachfolgende Derivate dienen.

Zunächst wurde das Kondensationsprodukt mit Monochloressigsäure dargestellt. Zu diesem Behufe diente das bei der Reduktion des Orthobenzoldisulfochlorids erhaltene rote, zinnhaltige Reaktionsprodukt. Eine alkalische Lösung desselben (1 Mol.) mit einer alkalischen Lösung von Monochloressigsäure (2 Mol.) in der Wärme versetzt, kurz erwärmt, dann nach dem Abkühlen angesäuert, schied eine weiße Krystallmasse ab. Beim Auflösen derselben in kochendem Wasser verblieb eine kleine Menge eines roten Produktes (Zinnverbindung) ungelöst. Die aus dem Filtrat sich abscheidende weiße Substanz wurde aus Wasser, in welchem dieselbe selbst in der Hitze nur sehr schwer löslich ist, wiederholt umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Schmelzpunkt von 209 bis 211° (unkorr.). Die so erhaltene Verbindung ist in Alkohol und Essigäther in der Wärme ziemlich leicht löslich, in Äther und Benzol schwer löslich. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz gab folgende Zahlen:

3·673 *mg* Substanz: 6·27 *mg* Kohlensäure und 1·15 *mg* Wasser.
4·589 *mg* Substanz: 7·825 *mg* Kohlensäure und 1·665 *mg* Wasser.
4·195 *mg* Substanz: 7·13 *mg* Kohlensäure und 1·42 *mg* Wasser.
7·755 *mg* Substanz: 13·71 *mg* Bariumsulfat.
Ber. für $C_6H_4(SCH_2COOH)_2$: C 46·47; H 3·90; S 24·84.
Gef.: C 46·56, 46·51, 46·36; H 3·50, 4·06, 3·79; S 24·29.

Das freie Dithiol lieferte ferner bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat ein Diacetylderivat. Nach dem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt durch Eingießen in Wasser in Form eines alsbald erstarrenden Öles erhalten. Die Krystalle zeigten nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 86·5 bis 88·5° (unkorr.). Dieselben sind in Alkohol, Äther, Benzol, Essigäther leicht löslich. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz gab folgende Zahlen:

7·182 *mg* Substanz: 14·84 *mg* Bariumsulfat.
Ber. für $C_6H_4(SCOCH_3)_2$: S 28·35.
Gef.: S 28·39.

Behufs Darstellung des Dimethyläthers des Dithiobrenzcatechins wurde die Lösung des Dithiols in Alkali mit Dimethylsulfat geschüttelt und hierauf mit Äther extrahiert. Letzterer hinterließ beim Verdunsten ein Öl, welches beim Anrühren mit Alkohol und Abkühlen erstarrte. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle lag anscheinend noch etwas tiefer wie der des Dithiobrenzcatechins. Der Dimethyläther wurde direkt analysiert.

4·155 *mg* Substanz: 8·61 *mg* Kohlensäure und 2·305 *mg* Wasser.
4·267 *mg* Substanz: 8·875 *mg* Kohlensäure und 2·20 *mg* Wasser.
Ber. für $C_6H_4(SCH_3)_2$: C 56·40; H 5·92.
Gef.: C 56·51, 56·72; H 6·21, 5·77.

Eine Lösung von Dithiobrenzcatechin (1 Mol.) in Alkohol wurde mit einer heißen alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid (2 Mol.) versetzt und das Gemenge kurze Zeit erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine gelbe Krystallmasse ab. Nach wieder-

holtem Umkrystallisieren aus Eisessig wurden kleine gelbe Kryställchen vom konstanten Schmelzpunkt 267·5 bis 269° (unkorr.) erhalten. Dieselben sind in Alkohol und Äther nahezu unlöslich, in Benzol und Essigäther sehr schwer löslich, während sie von Eisessig etwas leichter aufgenommen werden. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für ein Dipikrylderivat des Dithiobrenzcatechins berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

2·690 *mg* Substanz: 0·365 cm^3 Stickstoff (709 *mm* und 18°).
6·849 *mg* Substanz: 5·87 *mg* Bariumsulfat.

Ber. für $C_6H_4[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$: N 14·90; S 11·37.
Gef.: N 14·85; S 11·75.

Alle die beschriebenen Derivate zeigen wohl einwandfrei, daß aus dem Orthobenzoldisulfochlorid bei der Reduktion ein Dithiol entsteht. Der Schmelzpunkt desselben ist nun — offenbar zufällig — mit dem in der Literatur für das Dithioresorcin angegebenen fast identisch. Die Dimethyläther des neuen Dithiols, beziehungsweise des Dithioresorcins zeigen bereits einen Unterschied. Der Dimethyläther des Dithioresorcins wird als Flüssigkeit geschildert, während derjenige des soeben beschriebenen Dithiols eine feste Substanz bildet, die jedoch einen sehr tiefen Schmelzpunkt (um 25°) besitzt. Immerhin erschien es mir wünschenswert, ein Derivat des Dithioresorcins herzustellen, welches sich von der entsprechenden Dithiobrenzcatechinverbindung leicht und einwandfrei unterscheiden ließe. Zu diesem Behufe wurde das nach den Angaben von Zincke und Krüger[1] dargestellte *m*-Phenylendithiol in das bisher unbekannte Kondensationsprodukt des Dithioresorcins mit Monochloressigsäure übergeführt. Dasselbe erwies sich zunächst als in Wasser wesentlich leichter löslich als der Abkömmling des Dithiobrenzcatechins. Es zeigte ferner, aus Wasser wiederholt umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt von 129 bis 131° (unkorr.) und gab mit dem entsprechenden Derivat des Dithiobrenzcatechins (Schmelzpunkt 209 bis 211°) verrieben einen Mischschmelzpunkt von

[1] L. c.

135 bis 185°. Der Abkömmling des Dithioresorcins ist in Alkohol und Essigäther leicht, in Benzol und Äther schwer löslich. Im Vakuum getrocknet ergab er bei der Analyse einen mit der Formel übereinstimmenden Wert.

5·607 *mg* Substanz: 10·085 *mg* Bariumsulfat.
Ber. für $C_6H_4(SCH_2COOH)_2$: S 24·84.
Gef.: S 24·71.

Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit den Erdalkalimetallen

von

F. W. Dafert und R. Miklauz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

In einer vorläufigen Mitteilung[1] haben wir die Darstellung einer von uns Tricalciumamid benannten Verbindung $Ca_3N_2H_4$ und die eines entsprechenden Trilithiumamids Li_3NH_4 besprochen. Über das letztere ist inzwischen ausführlich berichtet worden;[2] das gleiche soll in den folgenden Zeilen vom Tricalciumamid und anschließend daran von einigen neuen Stickstoffwasserstoffverbindungen des Strontiums und Bariums geschehen. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei ein für allemal gesagt, daß wir bei den Versuchen stets die bereits früher beschriebene Apparatur[3] benutzt haben; auch die Gase wurden nach dem bewährten alten Verfahren[4] gereinigt.

I. Calcium.

1. Ausgangsmaterial.

Das uns von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellte Calciummetall enthielt geringe Mengen von Verunreinigungen, hauptsächlich

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. CXVIII, Abt. IIb, Juli 1909.

[2] Ebendort, Bd. CXIX, Abt. IIb, Juli 1910 und Bd. CXX, Abt. IIb, Dezember 1911.

[3] Ebendort, Bd. CXIX, Abt. IIb, p. 805 u. 806.

[4] Ebendort, Bd. CXIX, Abt. IIb, p. 800.

Calciumoxyd und Calciumkarbid, deren Entfernung sich am einfachsten dadurch erreichen läßt, daß man das Metall im luftleeren Raum destilliert. Sehr geeignet erwies sich zu diesem Behufe der Apparat, den Guntz[1] für die Reindarstellung von Barium und Strontium aus den entsprechenden Oxyden verwendet hat. Nur ersetzten wir mit Vorteil die von Guntz angewendeten Kautschukstopfen durch Glaskappen, die auf das mit Nickelblech ausgefütterte Rohr aus Berliner Porzellan gasdicht aufgeschliffen waren. Als Dichtungsmaterial für die Schliffe, die während des Erhitzens gekühlt worden sind, hat sich auch im höchsten Vakuum das sogenannte »Ramsay-Fett« bestens bewährt. Das in ein Drittel des Porzellanrohres hineinragende, mit Wasser gekühlte, einseitig zugeschmolzene Stahlrohr war in die Glaskappe gasdicht eingekittet. Weitere Einzelheiten sind der Arbeit von Guntz zu entnehmen.

Die Destillation des Calciummetalls im luftleeren Raum beginnt bei ungefähr 800° C. Es ist aber durchaus nicht gleichgültig, wie man arbeitet. Nebst der Höhe der Temperatur, der Raschheit des Anheizens und der Entfernung des gekühlten Stahlrohrendes vom Eisenzylinder hängt die Form der Abscheidung des destillierten Metalls von der Temperatur der Ofenzone ab, in die das Stahlrohr hineinragt. Man hat es in der Hand, das Calcium in völlig kompakten, fast strukturlosen Ablagerungen durch alle Zwischenstufen hindurch bis zur strahlig um das Kühlrohr angeordneten Maße zu erhalten, die in der Reibschale schon bei leisem Druck, ja fast von selbst, in äußerst feine, kurze Splitter zerfällt oder unter Umständen, wenn die Splitter länger sind, beim schwachen Reiben ein Gemenge von verfilzten Nadeln liefert.

Genaue Vorschriften, wie man zu dieser oder jener Abscheidungsform des Calciums gelangt, kann man allerdings nicht geben, aber die jeweils günstigsten Bedingungen lassen sich unschwer durch den Versuch ermitteln. Als allgemeine Richtschnur möge dienen, daß sich das Metall bei raschem Anheizen auf 950 bis 1000° C. kompakt, bei sehr langsamem Anheizen auf ungefähr 850° C. aber in leicht zerreiblicher Form

[1] Compt. rend., 151, p. 886.

abscheidet. Die Entfernung des 4 *cm* weit in den Ofen hineinragenden Kühlrohres vom Eisenzylinder, der das zu destillierende Metall enthielt, betrug bei unseren Versuchen 5 *cm*. Das Ablösen des destillierten Metalls vom Stahlrohr mittels einer passenden Zange geschieht am besten in einer trockenen Kohlensäureatmosphäre, weil an der Luft sehr leicht Selbstentzündung eintritt. Je unreiner das Metall und je feiner seine Verteilung, desto größer ist diese Gefahr. Besonders ungünstig scheint selbst ein geringer Karbidgehalt zu wirken. Man wird daher in den Zwischendestillationen trachten, das Calcium in eine möglichst kompakte Form zu bringen. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung der Destillation ist das Metall vollständig rein.

Reines Calcium erhält man übrigens auch, wenn man ein inniges Gemenge von Calciumoxyd und Aluminiumgries im Vakuum destilliert; allerdings ist nach unseren Erfahrungen die Ausbeute gering.

2. Verhalten des Calciums gegen Stickstoff.

Moissan[1] hat das Calciumnitrid, dessen Bildung beim Erwärmen des Calciumamalgams in einer Stickstoffatmosphäre schon früher von Maquenne[2] beobachtet worden war, derart dargestellt, daß er bei hoher Temperatur, etwa 1200° C., über das in einem Nickelrohr befindliche krystallisierte Calcium[3] einen Strom von trockenem Stickstoff leitete. Die zusammengefrittete Masse hatte eine kastanienbraune Farbe; unter dem Mikroskop bemerkte man darin kleine, durchscheinende, hellbraune Krystalle. Die Analyse der Masse ergab fast stets die Anwesenheit von metallischem Cacium, die sich bei der Zersetzung des Nitrids mit Wasser an der Abscheidung von Wasserstoff erkennen läßt. Der Stickstoffgehalt des Nitrids wurde aus der beobachteten Gewichtszunahme berechnet. Ferée[4] gebraucht als Ausgangsmaterial, wie Maquenne, das Amalgam; Analysenzahlen führt er nicht an.

[1] Compt. rend., 127, p. 497.
[2] Ebendort, 114, p. 25 und 121, p. 1147.
[3] Ebendort, 126, p. 1753.
[4] Ann. Chim. Phys., 1899 (18), 289.

Wir bedienten uns zur Bereitung des Nitrids stets des metallischen Calciums, und zwar benutzten wir anfangs in Ermanglung eines besseren Materials das käufliche Metall, das wir auf der Drehbank zu feinen Spänen drehten. Auf diese Art gelangten wir aber bestenfalls nur zu einem Produkt, dessen Stickstoffgehalt 18% betrug, was einem Gehalt von 95·3% Ca_3N_2 entspricht. Es lieferte beim Behandeln mit Wasser außer Ammoniak noch Wasserstoff und Azetylen und hinterließ einen durch Kohlenstoff dunkelgefärbten Rückstand von Calciumhydroxyd. Am besten wird so gearbeitet, daß man das möglichst fein verteilte Material langsam auf 900° C. erhitzt und die Temperatur bis zum Aufhören jeglicher Reaktion auf dieser Höhe erhält. In der Regel ist die Absorption nach 2 bis 3 Stunden beendet. Je nach der Höhe der erreichten Temperatur und nach der Menge des nicht in Nitrid übergeführten Metalls zeigt das Endprodukt, wie schon Moissan wahrnahm,[1] eine rostbraune bis schwarze Farbe.

Weil es uns aus später zu erörternden Gründen auf die Erzeugung eines möglichst reinen Nitrids ankam und weil die in der Literatur angeführten Analysendaten nicht ganz einwandfrei sind, setzten wir unsere Versuche mit dem von uns selbst durch Destillation gereinigten Calcium fort, und zwar wählten wir, wegen ihrer größeren Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und oxydierende Einflüsse, anfangs die kompakte Form des Metalls. Ein Drehen in Späne erwies sich als nicht ausführbar; der Versuch, dem Mangel an feiner Verteilung durch die Anwendung höherer Temperaturen zu begegnen, hatte, wie jetzt schon bemerkt sei, keinen Erfolg. Bei 590 bis 600° C. beginnt die Absorption unter oberflächlicher Bildung von Nitrid, das die etwas größeren Stücke als schützende Hülle umgibt. Selbst nach vielstündigem Erhitzen war keine vollständige Umwandlung des Metalls zu erreichen. Erhöht man die Temperatur nach den Angaben Moissans auf 1200° C., so bildet das Nickel des Schiffchens, sei es mit dem noch nicht in Nitrid übergeführten, sei es mit dem durch Dissoziation des Nitrids entstehenden Calcium stickstoffhältige Nickel-

[1] Ann. Chim. Phys., 1899 (18), 289.

Calcium-Legierungen, wobei das Schiffchen stets teilweise zerstört wird. Man erhält in Übereinstimmung mit den Angaben Moissans[1] ein fast schwarzes, undurchsichtiges Produkt, dessen Oberfläche mit oft ziemlich langen, feinen, braungelb durchscheinenden Nadeln von Calciumnitrid bedeckt ist. Beim Zersetzen mit Wasser hinterbleibt ein nickelhältiger, grauschwarzer Rückstand. Diese Mißerfolge lehrten uns, daß man zum reinen Nitrid nicht mit Hilfe sehr hoher Temperaturen gelangt, sondern daß man trachten muß, ein möglichst fein verteiltes Calcium zu gewinnen. Die Bedingungen, unter denen dies erreicht werden kann, haben wir bereits angedeutet. Die weiteren Versuche sind daher mit einem in der Reibschale verriebenen, kleinfaserigen Metall ausgeführt worden. Sämtliche Manipulationen mit diesem Material haben wir, wenn irgend möglich, in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure vorgenommen. Außerdem bedienten wir uns des für solche Zwecke konstruierten Reaktionsrohres, das den quantitativen Verlauf derartiger Prozesse durch direkte Wägung zu verfolgen gestattet.[2] Beim Arbeiten mit fein verteiltem Calciummetall konnten wir schon bei etwa 410° C. den Beginn der Stickstoffaufnahme feststellen. Durch langsame Steigerung der Temperatur vermag man den Prozeß so zu führen, daß er sich lebhaft gestaltet, ohne stürmisch zu werden. Nach drei- bis vierstündigem Erhitzen auf ungefähr 500° C. war die Reaktion beendet.

Wir erhielten:

	I	II
Gewicht des Calciums.....	1·0547 *g*	1·3415 *g*
Zunahme im Stickstoffstrom.	0·2403	0·2069

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

			Theorie für Ca_3N_2
Ca	81·46 %	81·38 %	81·11 %
N	18·54	18·62	18·89
	100·00 %	100·00 %	100·00 %

Die Analyse von I ergab 18·34 % N.

[1] Compt. rend., 127, p. 497.

[2] Diese Sitzungsberichte, Bd. CXIX, Abt. IIb, Juli 1910, p. 802.

Das so gewonnene Nitrid hat die Form der verwendeten Calciumsplitter; sie sind etwas zusammengesintert, von dunkelbrauner Farbe, nach dem Pulvern kastanienbraun. Das Nickelschiffchen ist nicht im geringsten angegriffen, sein Gewicht ändert sich auch nach mehreren Versuchen nicht wesentlich. Wenn der theoretische Gehalt von 18·89% Stickstoff nicht völlig erreicht wurde, so rührt dies von dem Umstand her, daß wir eine äußerst reaktionsfähige Form des Metalls verarbeitet haben, bei der sich eine geringe Veränderung während des Operierens nicht ausschließen läßt. Jedenfalls ist das nach unserem Verfahren bereitete Calciumnitrid das reinste bisher untersuchte Präparat dieser Art gewesen, das unbedenklich als Ausgangspunkt für weitere Studien dienen konnte.

3. Verhalten des Calciumnitrids gegen Wasserstoff.

Beim Erhitzen von grob gepulvertem Calciumnitrid im Wasserstoffstrom tritt bei etwa 550° C. unter Erglühen lebhafte Absorption ein; gleichzeitig entsteht aus dem braunen Nitrid ein in der Hitze orangegelb gefärbter Körper, der beim Abkühlen eine schmutzig-hellgelbe oder hellgraue Farbe annimmt. Erwärmt man ihn, so kehrt die Orangegelbfärbung wieder zurück. Über diese Beobachtung haben wir schon seinerzeit berichtet; unsere späteren Versuche mit dem inzwischen dargestellten reinen Nitrid führten zu dem gleichen Ergebnis. Zur Feststellung der Zusammensetzung des neugebildeten Körpers bedienten wir uns wieder des Wägerohres und überprüften die gefundene Gewichtszunahme soweit als möglich durch die Analyse.

Die Wägungen ergaben:

	I		II	
Gewicht des Calciums	1·2612 *g*		1·4268 *g*	
Zunahme im Stickstoffstrom...	0·2863		0·3187	
Gewicht des Calciumnitrids ...	1·5475 *g*		1·7455 *g*	
darin Stickstoff, berechnet		18·50 %		18·26 %
Zunahme im Wasserstoffstrom	0·0351 *g*		0·0394 *g*	
Gewicht des Endproduktes....	1·5826 *g*		1·7849 *g*	

Daraus berechnen sich, den Stickstoffgehalt des Nitrids als Maßstab für die Menge des reinen metallischen, nicht oxydierten Calciums genommen, in 100 Teilen:

	I	II	Theorie für $Ca_3N_2H_4$
Ca	79·27 %	79·26 %	78·96 %
N	18·46	18·46	18·40
H	2·27	2·28	2·64
	100·00 %	100·00 %	100·00 %
N : H	1 : 1·72	1 : 1·73	1 : 2·00

Die Analyse von II ergab in 100 Teilen:

Ca	78·41 %
N	17·86
H	2·22
Rest (O)	1·51
	100·00 %

Unter Berücksichtigung des an Sauerstoff gebundenen Calciums berechnet sich daraus als Zusammensetzung der neuen Substanz in guter Übereinstimmung mit den übrigen Befunden:

Ca	78·79 %
N	18·87
H	2·34
	100·00 %

Die Verbindung $Ca_3N_2H_4$ stellt eine gelblich gefärbte Substanz dar, die mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Ammoniak lebhaft reagiert. Sie ist spröde, läßt sich leicht pulvern und nimmt beim Erhitzen eine dunkelgelbe bis braune Farbe an. Man kann sie in trockener Luft hohen Temperaturen aussetzen, ohne daß sie verbrennt; es ist lediglich eine langsame Oxydation wahrzunehmen. Beim Überleiten von Wasserstoff in der Hitze wird der Stickstoff nach und nach durch Wasserstoff ersetzt, gleichzeitig erleidet die Lichtempfindlichkeit eine bedeutende Einbuße. Ammoniakbildung tritt dabei aber nur in sehr geringem Grade ein.

Der Beginn der Absorption des Wasserstoffes durch das Nitrid liegt schon bei 230 bis 240° C.; wir erhitzten nach Ablauf der Hauptreaktion noch mehrere Stunden lang bis auf

ungefähr 500° C. Man vermeidet bei dieser Arbeitsweise den Eintritt einer stürmischen Reaktion und der damit zusammenhängenden Temperatursteigerung, die, wie uns Versuche zeigten, zur Abspaltung von Wasserstoff und Stickstoff führt. Bei längerem Erhitzen einer bei 500° C. gewonnenen Substanz auf 630 bis 660° C. trat eine Gewichtsabnahme von 0·5% ein. Wenn man anderseits die Temperatur zu niedrig hält, so ist die Wasserstoffzunahme weit geringer. Wir erhielten z. B. nach sechsstündigem Erhitzen eines Nitrides im Wasserstoffstrom bei 320 bis 330° C. eine Substanz, deren Wasserstoffgehalt 1·4% betrug. Dieser Körper hat ebenfalls eine einheitlich hellgelbe Farbe, so daß man nicht das Vorhandensein eines Gemenges, sei es von Nitrid mit $Ca_3N_2H_4$, sei es von Nitrid mit CaNH und CaH_2 annehmen kann. Vielleicht liegt ein labiles Zwischenprodukt vor, das seiner Zusammensetzung nach der Formel $Ca_3N_2H_2$ entspricht.

Alle diese Körper sind lichtempfindlich, wenn auch lange nicht in so hohem Grade wie das Imid. Zerstreutes Tageslicht verwandelt sie nach und nach, Sonnenlicht viel rascher ohne Gewichtsveränderung in dunkelgrünlich graue Substanzen, die beim Erwärmen wieder ihre ursprüngliche Färbung annehmen. Das Verhalten der verschiedenen Reaktionsstufen deutet darauf hin, daß die Verbindung $Ca_3N_2H_4$ an sich überhaupt nicht lichtempfindlich ist. Bei ihrer Herstellung wird aber stets etwas Stickstoff abgespalten, der sich dann sofort unter Bildung des lichtempfindlichen Imids anlagert. Diese Vermutung steht im Einklang mit den beim Lithium gemachten Beobachtungen.[1]

4. Verhalten des Calciums gegen Wasserstoff.

Wasserstoff reagiert mit Calciummetall in der Hitze unter Bildung von Calciumhydrid, das zuerst von Winkler[2] beschrieben worden ist. Gautier[3] stellte das Hydrid aus einer Calcium-Cadmiumlegierung dar. Moissan[4] gewann es als erster in reinem Zustande durch Überleiten von Wasserstoff

---

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. CXIX, Abt. IIb, p. 810.

[2] Ber. 24, p. 1966.

[3] Compt. rend., 134, p. 1110.

[4] Ebendort, 127, p. 29.

über krystallisiertes Calcium bei schwacher Rotglut als weiße geschmolzene Masse von krystallinischem Bruch, die unter dem Mikroskop dünne, durchsichtige, zum Teil mit Krystallen bedeckte Blättchen zeigt. Nach Lengyel[1] nimmt metallisches Calcium schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam Wasserstoff auf, während es nach Moissans[2] und unseren eigenen Beobachtungen mit Wasserstoff unter diesen Bedingungen nicht reagiert.

Die Darstellung des Calciumhydrids durch die unmittelbare Vereinigung der beiden Elemente bot keine Schwierigkeiten. Die Affinität des Wasserstoffes zu Calcium ist so groß, daß das Metall im Augenblick des Erreichens einer genügend hohen Temperatur, der dunklen Rotglut, äußerst rasch zu Hydrid verbrennt. Es empfiehlt sich, mit geringen Substanzmengen, höchstens 1 *g* Calcium und bei möglichst tiefer Temperatur zu arbeiten. In der Nähe von 300° C. beginnt schon die Absorption, die Reaktion wird zusehends lebhafter und schließlich stürmisch; es ist hier nicht wie bei der Darstellung von Nitrid nötig, besonders fein verteiltes Metall anzuwenden. Wir hielten den Ofen nach der Reaktion noch eine Stunde lang auf 500° C. und ließen erst nach dem Aufhören jeglicher Absorption abkühlen.

Das Hydrid stellt eine grauweiße, gesinterte Masse dar. Die beobachtete Gewichtszunahme war:

Gewicht des Calciums	1·5797 *g*
Zunahme im Wasserstoffstrom	0·0746

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

		Theorie für CaH_2
Ca	95·49 %	95·21 %
H	4·51	4·79
	100·00 %	100·00 %

Die Analyse ergab 4·45 % H.

[1] Chem. Centr. Blatt, 1898, II, p. 262.

[2] Compt. rend., 127, p. 30.

5. Verhalten des Calciumhydrids gegen Stickstoff.

Nach Moissan[1] wirkt Stickstoff auf Calciumhydrid bei dunkler Rotglut nicht ein. Kaiser[2] will einen permanenten Strom von Ammoniak erzeugen, indem er über das Nitrid Wasserstoff leitet, das entstehende Hydrid wieder mit Stickstoff behandelt, wobei es in Nitrid übergeht usw. Erdmann und van der Smissen[3] konnten aber im Temperaturintervall von 500—800° C. überhaupt kein nachweisbares Auftreten von Ammoniak beobachten.

Wir machten beim Überleiten von Stickstoff über Calciumhydrid folgende Beobachtungen: Eine Überführung des Hydrids in Nitrid gelingt erst bei Temperaturen über 1000° C. und selbst da nicht vollständig, denn wir konnten bei der Zersetzung des entstehenden schwarzen Nitrids mit Wasser stets Wasserstoffabspaltung feststellen. Arbeitet man bei tieferen Temperaturen und bemißt man die Dauer der Einwirkung derart, daß keine Reaktion mehr wahrzunehmen ist, so erhält man Substanzen verschiedenster Zusammensetzung. Aus ihrem Verhalten zum Licht kann gefolgert werden, daß der Stickstoff innerhalb gewisser Temperaturgrenzen als Imid gebunden wird. Bei ungefähr 700° C. ist die Reaktion, d. h. die Wasserstoffabspaltung, am lebhaftesten. Eine Bildung von Ammoniak, von Spuren abgesehen, konnte nicht beobachtet werden. Nachstehend seien die Ergebnisse unserer Versuche kurz angeführt:

Temperatur	Farbe	Lichtempfindlichkeit	Zusammensetzung	
			N	H
500—560° C.	gelb	unbedeutend	6·85 %	4·03 %
640—700° C.	grünlichgelb	schwach	14·06	2·07
750—770° C.	hell grünlichgelb	sehr groß	15·31	1·07
800° C.	schmutziggelb	groß	15·78	1·03
900—1000° C.	braun, gesintert	nicht festzustellen	—	—
1200° C.	schwarz		16·30	0·99

[1] Compt. rend., 127, p. 29.

[2] D. R. P. 181.657 (1904).

[3] Ann., 361, p. 32.

Aus dem Vorstehenden erhellt, daß der Stickstoff entgegen Moissans Beobachtung schon unterhalb der dunklen Rotglut mit dem Calciumhydrid reagiert. Die Reaktion führt bei 700 bis 800° C. hauptsächlich zur Imidbildung, wie aus der starken, übrigens im Laufe unserer Studien hier zum ersten Mal wahrgenommenen Lichtempfindlichkeit der erhaltenen Präparate geschlossen werden kann. Diese Lichtempfindlichkeit ist so groß, daß das Sonnenlicht die Oberfläche der Präparate innerhalb weniger Minuten dunkelbraun oder schwarz zu färben vermag. Offenbar findet, entsprechend der Gleichung

$$4\,CaNH = Ca(NH_2)_2 + Ca_3N_2$$

ein Zerfall in das ungefärbte Amid und das dunkelbraune Nitrid statt. Diese Annahme entspricht den beim Lithium gemachten Erfahrungen und trägt auch der Tatsache Rechnung, daß die verfärbte Substanz beim Erwärmen im luftleeren Raum wieder die ursprüngliche Farbe annimmt, denn das Calciumamid geht beim Erhitzen im luftleeren Raum unter Abgabe von Ammoniak in Imid über:

$$Ca(NH_2)_2 = CaNH + NH_3$$

Das gebildete Ammoniak wird vom Calciumnitrid dem zweiten Zerfallsprodukt des Imids am Licht, unter Rückbildung des Imids sofort wieder absorbiert

$$Ca_3N_2 + NH_3 = 3\,CaNH.$$

Um die Richtigkeit unserer Anschauung darzutun, galt es, das bis nun nicht beschriebene Calciumimid noch auf andere Art in möglichster Reinheit darzustellen. Dies gelang uns durch Überleiten eines Gemenges gleicher Raumteile von Stickstoff und Wasserstoff über Calciumhydrid bei 730 bis 750° C. und noch besser, durch Überleiten dieses Gasgemisches über Calciumnitrid bei derselben Temperatur. Im ersten Fall erhielten wir nach 6 Stunden eine grauweiße, sehr lichtempfindliche Substanz mit einem Gehalt an Stickstoff von 17·96 % und an mit Wasser abspaltbarem Wasserstoff von 1·29 %. Nach 20 Stunden war der Stickstoffgehalt auf 19·89 % gestiegen, die Menge des abspaltbaren Wasserstoffes auf 0·79 % gefallen. Nimmt man

an, daß der gesamte Stickstoff als Imid zugegen ist, so würde dies einem Gehalt von ungefähr 82 % Calciumimid entsprechen. Im zweiten Fall gingen wir von einem fast reinen Calciumnitrid (Stickstoffgehalt 18·62 %) aus. Schon unter 300° C. tritt Absorption ein, die, wenn man die Temperatur nur langsam steigert, wie wir es getan haben, mehrere Stunden lang andauert. Das Nitrid entnimmt dem Gasgemenge zuerst den Wasserstoff, wobei sich $Ca_3N_2H_4$ bildet; aus diesem entsteht dann, aber erst von 500° C. an, vorwiegend das Imid. Nach 14stündigem Erhitzen auf 730 bis 770° C. erhielten wir einen gelblichweißen Körper von großer Lichtempfindlichkeit und folgender Zusammensetzung.

Ca	75·78 %	
N	21·70	
H usf.....	2·52	davon 0·52 % mit Wasser
	100·00 %.	abspaltbar.

Ein anderer Versuch führte nach 19stündigem Erhitzen auf die gleiche Temperatur zu einem äußerst lichtempfindlichen Körper mit einem Gehalt von 21·29 % Stickstoff und nur 0·48 % abspaltbarem Wasserstoff. Dies würde einem Gemenge von rund 90 % Calciumimid mit etwa 10 % Calciumhydrid und -oxyd, also einem schon verhältnismäßig hochkonzentrierten Präparat entsprechen.

Was uns dagegen bisher nicht gelang, ist die Überführung des nach Moissan aus Calciumammonium bereiteten Calciumamids[1] in das Imid; aus diesem Amid entsteht beim Erhitzen im luftleeren Raum eine Verbindung, die noch eines besonderen Studiums bedarf.

II. Strontium.

1. Ausgangsmaterial.

Das reine metallische Strontium des Handels wird durch Elektrolyse gewonnen; es ist nicht völlig rein und außerordentlich kostspielig (E. Merck in Darmstadt berechnet

[1] Ann. Chim. Phys. (7) 18, p. 326.

z. B. 1 *g* mit 33 Mk.). Wir mußten uns daher das Metall selbst bereiten. Die älteren Verfahren erwiesen sich für diesen Zweck als so gut wie unbrauchbar; dagegen gestattet die elegante Destillationsmethode von Guntz, die sich schon beim Calcium glänzend bewährt hat, auch die Herstellung beliebiger Mengen von reinem Strontium ohne besondere Schwierigkeiten und Kosten. Wir arbeiteten mit der früher[1] beschriebenen Apparatur und hielten uns im allgemeinen genau an die Vorschriften von Guntz und Galliot.[2] Das Verfahren beruht auf der von J. W. Mallet[3] beobachteten Eigenschaft des Aluminiums, das Strontiumoxyd in der Hitze zu Strontiummetall zu reduzieren. Mallet war jedoch nicht imstande, aus dem reduzierten Gemenge das Strontiummetall zu isolieren; Guntz und Galliot gelang dies durch Erhitzen eines molekularen Gemenges von Strontiumoxyd mit Aluminium auf 1000° C. im luftleeren Raum und Abscheidung des verdampfenden Metalls auf einem mit Wasser gekühlten, polierten Stahlrohr. Die Ausbeuten sind sehr gut; die Destillation verläuft rasch und glatt. Zur vollständigen Reinigung genügt eine Wiederholung der Destillation im luftleeren Raum. Größere Schwierigkeit bereitet es, den Prozeß so zu leiten, daß die Abscheidung des Metalls in einer Form vor sich geht, die ein leichtes Zerdrücken und Zerkleinern in der Reibschale gestattet. Weil das metallische Strontium weicher als das Calciummetall ist, so ließ sich eine so weitgehende Zerkleinerung, wie sie beim Calcium gelang, nicht bewirken. Es empfiehlt sich, die Destillation derart einzurichten, daß sich das Stahlrohr mit nicht mehr als einer 2 bis 3 *mm* dicken Schichte von Strontium bedeckt. Diese dünne Schichte zerfällt beim Drücken verhältnismäßig leicht in kleinere, aus verfilzten Krystallen bestehende Splitter. Was die Ausbeute betrifft, so lieferte beispielsweise ein Gemenge von 30 *g* Strontiumoxyd mit 5 bis 6 *g* Aluminiumgries nach

[1] p. 1686.

[2] Herr Prof. Guntz in Nancy hatte die Güte, uns nicht nur ein Muster des von ihm erzeugten reinen Strontiums zur Verfügung zu stellen, er erteilte uns auch schriftlich manchen wertvollen Rat; wir danken ihm an dieser Stelle bestens.

[3] Bull. Soc. Chim. (2), Bd. 27, p. 168.

4stündigem Erhitzen auf 1000 bis 1050° C. 10 bis 16 *g* Strontiummetall, das aus einem oft 2 bis 3 *cm* langen, silberweißen, krystallinischen, strahligen Gefüge besteht, dessen einzelne Teile unter einander mehr oder weniger innig zusammenhängen und radial um das Ende des gekühlten Stahlrohres angeordnet sind. Die Dicke der Ablagerung nimmt mit der Entfernung vom Stahlrohrende rasch ab. Das Strontiummetall ist gegen Feuchtigkeit weit empfindlicher als das Calciummetall, wird an der Luft rasch matt, läuft dann gelblichbraun an und bedeckt sich schließlich mit einer weißen Oxydschichte. In feiner Verteilung ist es selbstentzündlich.

2. Verhalten des Strontiums gegen Stickstoff.

Beim Überleiten von Stickstoff über ein auf dunkle Rotglut erhitztes Strontiumamalgam erhielt Maquenne[1] ein dunkles Produkt, das angefeilt metallischen Glanz zeigte. Dieses Nitrid entwickelt, mit Wasser zersetzt, noch bedeutende Mengen von Wasserstoffgas, die offenbar von metallischem, nicht in Reaktion getretenem Strontium herrührten. Wir bedienten uns der bei der Darstellung des Calciumnitrids gemachten Erfahrungen und versuchten ein möglichst reines, vor allem metallfreies Nitrid durch die unmittelbare Vereinigung der beiden Elemente zu erzielen. Die Eigenschaft des Strontiums, sich bei geeigneter Temperatur mit elementarem Stickstoff zu verbinden, wurde schon früher beobachtet, ohne daß man jedoch den Verlauf des Vorganges näher studiert hätte. Unsere eigenen Versuche zeigten bald, daß eine vollständige Umwandlung des Strontiums in Nitrid nur dann zu erreichen ist, wenn das Metall in kleineren Splittern vorliegt und die Temperatur im Anfang langsam erhöht wird. Diesen Wahnehmungen entspricht folgende Arbeitsweise, die stets zu einem befriegenden Ergebnis führt: 1 bis 2 *g* metallischen Strontiums in Form von teilweise verfilzten, miteinander lose zusammenhängenden Splittern werden in unser Reaktionswägerohr aus Porzellan gebracht und hierauf in einer Atmosphäre von Stickstoff bei 380° C.

[1] Bull. Soc. Chim. (3), 7, p. 371.

erhitzt, bei welcher Temperatur bereits die Reaktion beginnt. Man steigert die Temperatur langsam auf 460° C., die Reaktion wird jetzt schon bedeutend lebhafter, und geht dann nach dem Abflauen der Absorption, langsam bis auf ungefähr 750° C. Ist keine Absorption mehr zu bemerken, so läßt man erkalten und wägt. Wir haben zwar gefunden, daß meist schon ein mehrstündiges Erhitzen des Strontiums im Stickstoffstrom auf bloß 400 bis 500° C. zum Ziele führt, erwärmten aber, um sicher zu gehen, zum Schlusse doch immer etwas stärker; zu vermeiden ist eine zu schnelle Steigerung der Temperatur, weil sonst das Schiffchen während der stürmischen Reaktion angegriffen wird oder eine sehr rasch entstehende dichte Kruste von Nitrid das darunter befindliche Metall der Einwirkung des Stickstoffs entzieht. Arbeitet man nach unserer Vorschrift, so erhält man ein Nitrid von reiner, mattschwarzer Farbe, das weder geschmolzen noch gesintert ist, und die Gestalt und Struktur der Metallsplitter zeigt, aus denen es gewonnen wurde. Das Nickelschiffchen wird nicht im geringsten angegriffen; es bleibt vollkommen blank. Sein Gewicht erhöht sich jedoch, möglicherweise infolge der Aufnahme von Stickstoff, von Versuch zu Versuch um ein geringes.

Den Stickstoffgehalt des Nitrids haben wir sowohl aus der Gewichtszunahme berechnet, wie durch die Analyse unmittelbar bestimmt. Mit Wasser zersetzt, entwickelt sich immer auch etwas Wasserstoff, was beweist, daß das Nitrid trotz sorgfältigen Arbeitens noch Spuren von Metall enthalten hat.

Es gaben:

	I	II
Gewicht des Strontiums	2·1863 *g*	1·2916 *g*
Zunahme im Stickstoffstrom.	0·2283	0·1336

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

			Theorie für Sr_3N_2
Sr	90·55 %	90·63 %	90·37 %
N	9·45	9·37	9·63
	100·00 %	100·00 %	100·00 %

Die Analyse von I gab 9·18 % *N* und 0·06 % *H* entsprechend 2·61 % freien Metalls. Die Abweichung des durch

Wägung ermittelten Stickstoffgehaltes von der durch die Analyse gefundenen Zahl ist auf die große Hygroskopizität der Substanz zurückzuführen. Sowohl beim Herausnehmen des Nitrids wie auch beim raschen Zerstoßen in der Reibschale treten Verluste an Stickstoff in Form von Ammoniak ein.

3. Verhalten des Strontiumnitrids gegen Wasserstoff.

Strontiumnitrid vermag in der Hitze so wie die entsprechende Calciumverbindung Wasserstoff chemisch zu binden. Die Absorption beginnt bei 270 bis 280° C. und gestaltet sich bei etwa 450° C. lebhaft. Wir gingen bei unseren Versuchen vom Metall aus und stellten im Reaktionswägerohr zuerst das Nitrid dar, indem wir langsam auf 600 bis 700° C. erhitzten und diese Temperatur beibehielten bis die Absorption aufhörte, was bei 1 bis 2 *g* Substanz nach etwa 3 Stunden der Fall war. Die Beendigung des Prozesses und die Zusammensetzung des gebildeten Nitrids wurde mit Hilfe der Gewichtszunahme kontrolliert und dann in das Reaktionsrohr bei geeigneter Temperatur Wasserstoff bis zum Aufhören der Absorption eingeleitet. Zum Schlusse bestimmten wir neuerdings die eingetretene Gewichtsveränderung.

Wir erhielten:

	I		II	
Gewicht des Strontiums	1·6363 *g*		1·3190 *g*	
Zunahme im Stickstoffstrom...	0·1665		0·1332	
Gewicht des Strontiumnitrids ..	1·8028 *g*		1·4522 *g*	
darin Stickstoff berechnet.		9·24 %		9·17 %
Zunahme im Wasserstoffstrom	0·0240		0·0188	
Gewicht des Endproduktes....	1·8268 *g*		1·4710 *g*	

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

			Theorie für $Sr_3N_2H_4$
Sr (+SrO).....	89·57 %	89·66 %	89·13 %
N	9·11	9·06	9·50
H	1·32	1·28	1·37
	100·00 %	100·00 %	100·00 %
N : H	1 : 2·02	1 : 1·98	1 : 2·00

Die Analyse ergab:

Sr.....	88·59 %	88·69 %
N.....	8·52	8·43
H.....	1·16	1·23
Rest (O usf.)....	1·73	1·65
	100·00%	100·00%
N : H	1 : 1·90	1 : 2·03

Die übrigens für derartige Substanzen keineswegs unzulässig großen Abweichungen von der Theorie erklären sich aus der Schwierigkeit des Arbeitens mit dem leicht veränderlichen Metall und mit der daraus hergestellten äußerst hygroskopischen Verbindung. So war es z. B. unbedingt notwendig, das Strontiummetall in Form kleinerer Stückchen zu verwenden (p. 1698), die wir uns möglichst rasch und in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure zurichteten; trotzdem konnten wir es nicht verhindern, daß das Metall anlief, d. h. etwas Feuchtigkeit aufnahm. Auch für die Analyse mußten die einzelnen Präparate in eine vorgewärmte Porzellanreibschale gebracht und dort im Kohlensäurestrom gepulvert werden, was wieder nicht ohne Verluste abging. Das Ausmaß dieser Verluste erkennt man beim Vergleich der durch Gewichtszunahme ermittelten mit den durch die Analyse gefundenen Werten. Begreiflicherweise interessiert uns vor allem das Verhältnis zwischen Stickstoff und Wasserstoff. Die gefundenen Zahlen deuten mit aller Bestimmtheit auf die Zusammensetzung $Sr_3N_2H_4$. Die erhaltenen hellgrau gefärbten, fast weißen Substanzen, die manchmal einen schwach gelben Stich zeigten, färben sich im Licht taubengrau, eine Erscheinung, die sehr wahrscheinlich die Folge sekundärer Prozesse ist. Durch die Einwirkung des Wasserstoffes auf das Nitrid wird etwas Stickstoff frei, der sich an das Hydrid oder die Verbindung $Sr_3N_2H_4$ unter Bildung von Imid anlagert. Das Imid ist wohl auch hier der eigentliche Träger der Lichtempfindlichkeit. In der Hitze verhält sich der neue Körper ähnlich wie die entsprechende Calciumverbindung. Die hellgraue Farbe geht in gelb bis gelbbraun über, um beim Abkühlen langsam zu verblassen und dann schließlich den ursprünglichen Ton wieder anzunehmen.

4. Verhalten des Strontiums gegen Wasserstoff.

Die Bildung einer Wasserstoffverbindung des Strontiums wurde zuerst von Cl. Winkler[1] beobachtet. Gautier[2] bemerkte, daß beim Überleiten von Wasserstoff über eine Strontiumcadmiumlegierung die Absorption bei 340° C. beginnt und bei 360° C. lebhafter wird. Guntz und Röderer[3] stellten das Hydrid durch Erhitzen eines achtprozentigen Strontiumamalgams im Wasserstoffstrom dar. Glascock[4] erwähnt die Eigenschaft des Strontiummetalls, sich mit Wasserstoff direkt zu verbinden, ohne darüber nähere Mitteilungen zu machen.

Wir erzeugten das Strontiumhydrid durch Überleiten von Wasserstoff über reines Strontiummetall und machten dabei folgende Wahrnehmungen: Bei ungefähr 215° C. beginnt bereits deutliche Absorption, die sich bei 260° C. äußerst lebhaft gestaltet. Nach beendeter Absorption erhält man einen weißen, festen Körper, der bei 650° C. noch nicht schmilzt, das Strontiumhydrid. Es ist sehr hygroskopisch, mit Wasser zersetzt es sich unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Wasserstoff und Strontiumhydroxyd. Gautier hat das Hydrid näher studiert und gefunden, daß es die Eigenschaft besitzt, unter Umständen einen Überschuß von Wasserstoff aufnehmen zu können, der niemals einer chemischen Formel entspricht und im Vakuum entweicht. Unsere eigenen Versuche bestätigen diese Beobachtung nicht, vielleicht deshalb, weil wir im Gegensatz zu Gautier mit reinem Strontium und nicht mit einer Strontiumcadmiumlegierung gearbeitet haben.

Wir erhielten:

Gewicht des Strontiums	2·8690 *g*
Zunahme im Wasserstoffstrom	0·0645

---

[1] Ber. 24, p. 1966.

[2] Compt. rend., 134, p. 100 und 1108.

[3] Bull. Soc. Chim., 35, p. 507 und Compt. rend. 133, p. 1209.

[4] Journ. Amer. Chem. Soc., 32, p. 1222—30.

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

		Theorie für SrH_2
Sr.....	97·80 %	97·75 %
H	2·20	2·25
	100·00 %	100·00 %

Die Analyse ergab 1·94 % H.

5. Verhalten des Strontiumhydrids gegen Stickstoff.

Das Verhalten des erhitzten Strontiumhydrids im Stickstoffstrom ähnelt dem des Calciumhydrids. Bei ungefähr 500° C. wirkt der Stickstoff nur langsam ein und bei 540° C. beginnt sich eine deutliche Abspaltung von Wasserstoff bemerkbar zu machen, die bei 850° C. am lebhaftesten wird. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$2\,SrH_2 + N_2 = 2\,SrNH + H_2.$$

Man erhält schließlich eine etwas gesinterte, orangegelb gefärbte Substanz von bedeutender Lichtempfindlichkeit. Die gelbe Farbe geht nach kurzer Bestrahlung im Sonnenlicht in grünlichschwarz bis schwarz über. Die Analyse ergab einen Gehalt von 9·54 % Stickstoff und 0·69 % durch Wasser abspaltbaren Wasserstoff, woraus erhellt, daß noch immer ansehnliche Mengen des Hydrids oder einer anderen Wasserstoff abspaltenden Strontiumverbindung, etwa $Sr_3N_2H_4$, vorhanden sein müssen. Es ist uns auch durch viele Stunden dauerndes Erhitzen nicht gelungen, reines Imid zu erhalten. Steigert man die Temperatur, so verläuft der Prozeß unter langsamer und teilweiser Umwandlung in Nitrid, wobei Abspaltung von Wasserstoff eintritt und Zwischenprodukte von verschieden abgestufter Färbung entstehen. Beispielsweise geben 1·5 *g* Strontiumhydrid, im Stickstoffstrom 3 Stunden lang auf ungefähr 1000° C. erhitzt, ein gelbbraunes, ebenfalls lichtempfindliches Produkt, das sich bald schwarz verfärbt. Die Substanz enthielt 9·45 % Stickstoff und noch immer 0·52 % abspaltbaren Wasserstoff. Wir haben nicht versäumt, die beim Überleiten des Stickstoffes über das Hydrid aus dem Rohr austretenden Gase auf ihren etwaigen Gehalt an Ammoniak zu prüfen, jedoch immer mit negativem Erfolg.

Nach weiterem, mehrere Stunden währendem Erhitzen auf 1100° C. scheint die Hauptmenge des Hydrids in Nitrid umgewandelt zu sein. Die Substanz erweist sich dann als völlig geschmolzen und zeigt oberflächlich blaue Anlauffarben. Das Nickelschiffchen ist an mehreren Stellen durchlöchert und ebenso wie das Schutzrohr aus Nickel mit der nickelhaltigen Schmelze überzogen. Eine Analyse dieses unreinen Materials wurde nicht durchgeführt.

Mit Rücksicht auf die beim Calcium gesammelten Erfahrungen versuchten wir auch hier durch Überleiten eines Gemenges von gleichen Teilen Stickstoff und Wasserstoff über metallisches Strontium, oder auch Strontiumhydrid oder Strontiumnitrid, bei entsprechenden Temperaturen zu Körpern von hohem Stickstoffgehalt und von großer Lichtempfindlichkeit zu gelangen, die auf weitgehende Imidbildung schließen lassen würden. Dies gelang, wenn auch nicht völlig.

Strontiumnitrid lieferte, so behandelt, bei 720 bis 800° C. nach 9 Stunden unter beträchtlicher Gewichtszunahme (14·63%) eine hellgraue, nicht geschmolzene Masse, die sich am Licht schwarz färbte. Die Analyse der gepulverten Substanz ergab, trotz der beim Manipulieren unvermeidlichen starken Verluste an Stickstoff, einen Gehalt von 11·86% Stickstoff und 0·66% durch Wasser abspaltbaren Wasserstoff.

Ähnlich verlief ein Versuch mit Strontiummetall. Die Gewichtszunahmen betrugen hier

nach 5 Stunden bei	320 bis 585° C.	12·70%
» weiteren 3 Stunden bei	530 » 600° C.	12·94%
» » 3 » »	600 » 720° C.	13·86%
» » 4 » »	720 » 900° C.	14·54%

Das letzte Reaktionsprodukt war dunkelgelbbraun gefärbt und oberflächlich infolge Sinterung teilweise glasig. Nach dem Pulvern ist die Farbe gelb mit grünlichem Stich. Die Masse ist stark lichtempfindlich, das verfärbte Produkt grünlichschwarz. Die Analyse ergab die Gegenwart von 11·46% Stickstoff und 0·22% durch Wasser abspaltbaren Wasserstoff.

Ein andermal beobachteten wir beim Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über metallisches Strontium folgende Zunahmen:

nach 15 Stunden	450 bis 520° C.	12·10 %
» weiteren 15 Stunden	600 » 740° C.	15·32 %

Das Endprodukt war rein gelb gefärbt und sehr lichtempfindlich. An der Sonne wurde es schwarz. Der Gehalt an Stickstoff betrug 11·53 %, der an mit Wasser abspaltbaren Wasserstoff 0·21 %. Es wäre uns vielleicht gelungen, annähernd reines Imid durch tagelanges Überleiten des Gasgemenges über das Metall herzustellen, weil dieses aber immerhin Spuren von Sauerstoff enthält, war ein solches Verfahren von vornherein aussichtslos. Wir begnügten uns daher mit dem Nachweis der Existenz des Imids.

Die Bildung von Ammoniak konnte bei diesen Versuchen in keinem Stadium wahrgenommen werden.

III. Barium.

1. Ausgangsmaterial.

Wir stellten das metallische Barium nach dem beim Calcium und Strontium benutzten Verfahren von Guntz[1] durch Reduktion von chemisch reinem Bariumoxyd mittels Aluminiumgries und Abdestillieren des frei werdenden Metalles dar. Zur Reinigung erwies sich eine zwei- bis dreimalige Destillation als unerläßlich. Um das Barium in einer Form zu erhalten, die eine möglichst weitgehende Zerkleinerung gestattet, wurden die beim Strontium beschriebenen Kunstgriffe angewendet. Der an der Spitze des gekühlten Stahlrohres abgeschiedene Anteil ist fast immer kompakt und schön krystallinisch. Das für unsere Zwecke geeignetere Metall sammelt sich an der Zylinderfläche des Stahlrohres an. Beim Verreiben darf man aber nur leicht aufdrücken, weil sonst infolge der ziemlich großen Weichheit des Materials die einzelnen Metallsplitter wieder zu Klumpen zusammengedrückt werden. Wir verarbeiteten in einer Operation 40 bis 50 *g* eines nach dem Molekularverhältnis zusammengesetzten

[1] Ann. Chim. Phys. 1907, p. 445.

Gemenges, woraus sich nach dreistündigem Erhitzen auf 1000 bis 1050° C. ungefähr 11 *g* Metall abschieden. Beim Destillieren des Bariums behufs Reinigung empfiehlt sich rasches Erhitzen auf 1100° C. Bei dieser Art des Arbeitens gelingt es leicht, das Barium in schönen krystallinischen Abscheidungen zu erhalten, deren Farbe im Vergleich zu der des Calciums und Strontiums mehr bleigrau ist. Das Barium hat keine Neigung, gelbbraun anzulaufen, wie die beiden eben erwähnten Metalle. Gegen feuchte Luft ist es außerordentlich empfindlich, so daß der quantitative Verfolg irgendeines Prozesses nicht geringe Schwierigkeiten bereitet. Am besten führt man, weil das Barium bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure nicht reagiert, wie beim Strontium, auch hier alle Operationen soweit als möglich in einer Atmosphäre von mit Phosphorsäureanhydrid getrockneter Kohlensäure aus. Barium ist in feiner Verteilung selbstentzündlich.

2. Verhalten des Bariums gegen Stickstoff.

Wenn man über reines Bariummetall verfügt, was bei Anwendung der Methode von Guntz keine Schwierigkeiten bietet, so ist es am einfachsten, das Nitrid durch unmittelbare Vereinigung der beiden Elemente herzustellen. Man darf nur keine zu großen Stücke verwenden, weil sich sonst die Umwandlung in Nitrid hauptsächlich oberflächlich vollzieht. Eine ausgesprochen feine Verteilung, wie sie das Calcium erheischt, erübrigt aber beim Baryum wegen seiner größeren Affinität zu Stickstoff. Der Beginn der Absorption liegt bei ungefähr 260° C.; sie erstreckt sich vorerst meist nur auf die Oberfläche der Stücke. Gewöhnlich tritt bei 560° C. noch eine zweite Absorption ein; damit ist dann die Umwandlung in Nitrid beendet. Wir erhitzten zum Schlusse eine halbe Stunde lang auf 600° C., ließen erkalten und wogen im Reaktionsrohr.

Der Verlauf der Reaktion erhellt aus folgenden Zahlen:

	I	II
Gewicht des Bariums	1·5008 *g*	3·0610 *g*
Zunahme im Stickstoffstrom...	0·1002	0·2158

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

			Theorie für Ba_3N_2
Ba	93·74 %	93·41 %	93·13 %
N	6·26	6·59	6·87
	100·00 %	100·00 %	100·00 %

Die Analyse I ergab 6·18 % N.[1]

Die erhaltenen Zahlen stimmen recht gut mit der Berechnung überein; muß man doch auch, und zwar hier ganz besonders in Betracht ziehen, daß beim Manipulieren mit einem an und für sich äußerst heiklen Material, das durch die vorgenommene Zerkleinerung noch reaktionsfähiger geworden ist, der Einfluß der Luftfeuchtigkeit selbst bei größter Vorsicht nicht völlig ausgeschaltet werden kann. Weil wir bei verhältnismäßig niederen Temperaturen arbeiteten, wurde das Nickelschiffchen, worin sich das metallische Barium befand, nicht angegriffen. Das Nitrid war niemals geschmolzen; die Form der einzelnen Metallstücke blieb vollkommen erhalten. Seine Farbe ist ein mattes, tiefes Schwarz, das hie und da einen rötlichbraunen Stich aufweist, die des Pulvers rein schwarz.

3. Das Verhalten des Bariumnitrids gegen Wasserstoff.

Die Einwirkung des Wasserstoffes auf das Bariumnitrid hat bisher nicht den Gegenstand von Beobachtungen gebildet; unsere Versuche ergaben, daß es in der Wärme so wie die Nitride des Calciums, Strontiums und Lithiums mit Wasserstoff reagiert, aber mit dem bemerkenswerten Unterschied, daß mit der Aufnahme des Wasserstoffes eine Abscheidung von Stickstoff Hand in Hand geht, und zwar auch dann, wenn während des Überleitens die Temperatur von 300° C., bei der die Reaktion überhaupt erst beginnt, nicht wesentlich überschritten wird. Mit dieser Tatsache hängt offenbar die Bildung nicht unbedeutender Mengen von Ammoniak zusammen, die wir hier im Gegensatz zu dem, was wir beim Calcium und Strontium gefunden haben, einwandfrei feststellen konnten. Das Nitrid verwandelt sich im Verlaufe des Prozesses in eine hellgelbe

[1] Aus der Wasserstoffabspaltung ergibt sich, daß noch 0·66 % metallisches Barium zugegen waren.

Substanz von kaum nennenswerter Lichtempfindlichkeit; die Bildung von Ammoniak nimmt nach und nach ab. Leitet man jetzt bei 700 bis 750° C. Stickstoff über das Reaktionsprodukt, so wird dieses Gas unter Wasserstoffabspaltung aufgenommen und wenn man dann bei 300 bis 400° C. neuerlich Wasserstoff darüberleitet, wieder teilweise in Form von Ammoniak abgegeben; dieser Vorgang kann anscheinend beliebig oft wiederholt werden.

Die Analyse der bei diesen Vorgängen entstehenden Substanzen liefert keine Anhaltspunkte zur Beurteilung des Verlaufs der Reaktion der entstehenden Körper selbst. Aus den gefundenen Zahlen geht nur hervor, daß beim Überleiten von Wasserstoff der Wasserstoffgehalt der Masse ansteigt, und zwar proportional der Einwirkungsdauer und der Höhe der Temperatur. Das gleiche gilt für die Einwirkung des Stickstoffs usf. Beispielsweise erhielten wir aus einem reinen Bariumnitrid nach 20stündigem Überleiten von Wasserstoff bei 300 bis 400° C. eine gelblichweiße Substanz mit 5·07 % Stickstoff und 1·01 % mit Wasser abspaltbarem Wasserstoff. Erhitzt man von allem Anfang an höher, etwa bis zur Temperatur von 800° C., so genügen 3 Stunden, um einerseits den Stickstoffgehalt auf 4·38 % herabzudrücken und anderseits den Wasserstoffgehalt auf 1·07 % zu bringen. Die Überführung des Nitrids in das Hydrid gelingt auf diesem Wege nicht vollständig; hierzu bedarf es höherer Temperaturen, bei denen das Nickel- oder Eisenschiffchen bereits angegriffen wird. Beachtenswert ist, daß die Ammoniakbildung nur beim Überleiten des Wasserstoffs, nicht aber bei der Einwirkung des Stickstoffs beobachtet werden konnte.

4. Verhalten des Bariums gegen Wasserstoff.

Winkler[1] hat als erster eine aus Barium und Wasserstoff bestehende Verbindung hergestellt, wobei er sich eines durch Reduktion von Bariumoxyd mittels Magnesium entstandenen, mit Magnesiumoxyd verunreinigten Bariums bediente. Guntz[2]

[1] Ber. 24, p. 1966.

[2] Compt. rend., 132, p. 963.

und Gautier[1] ließen auf Legierungen, ersterer auf Bariumamalgam, letzterer auf eine Bariumcadmiumlegierung Wasserstoff in der Hitze einwirken. Während die Reaktion nach Guntz bei 1200° C. noch sehr unvollständig war, weshalb er auf 1400° C. erhitzte, beginnt nach Gautier die Absorption des Wasserstoffs schon bei 350° C. Auch reines metallisches Barium absorbiert nach Guntz beim Erwärmen Wasserstoff. Weil nähere Angaben über diese Vorgänge fehlen und wir uns zur Darstellung des Hydrids ausschließlich der direkten Methode bedienten, so seien hier unsere Beobachtungen kurz angeführt.

Wasserstoff wirkt bei gewöhnlicher Zimmertemperatur auf metallisches Barium nicht ein. Beim Überleiten des Wasserstoffs über das möglichst fein verteilte Metall, das sich in unserem Reaktionswägerohr aus Porzellan befand, konnten wir den Beginn der Absorption bei 120° C. feststellen. Sie wird beim Steigern der Temperatur etwas lebhafter, bei 170 bis 180° C. verläuft sie stürmisch. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet, eine weitere Temperaturerhöhung hat keine Absorption mehr zur Folge. Die durch Wägung ermittelte Gewichtsvermehrung wie auch die Analysen entsprachen gut der Theorie.

	I	II	III
Gewicht des Bariums	1·4466 *g*	1·0312 *g*	1·6759 *g*
Zunahme im Wasserstoffstrom	0·0231	0·0148	0·0237

Daraus berechnen sich in 100 Teilen:

				Theorie für BaH_2
Ba	98·43 %	98·60 %	98·60 %	98·56 %
H	1·57	1·40	1·40	1·44
	100·00 %	100·00 %	100·00 %	100·00 %

Die Analyse ergab bei I 1·37 % N und bei III 1·30 % N.

Das Bariumhydrid stellt in der Regel eine blaßgrau gefärbte, ausnahmsweise auch eine weiße geschmolzene Masse von krystallinischem Bruch dar, die mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Bariumhydroxyd äußerst heftig reagiert.

[1] Compt. rend., 134, p. 1109.

5. Verhalten des Bariumhydrids gegen Stickstoff.

Das Bariumhydrid unterscheidet sich von den Hydriden der übrigen Erdalkalimetalle durch sein Verhalten gegen Stickstoff. Wie wir gezeigt haben, geben das Calcium- und das Strontiumhydrid mit Wasserstoff in der Hitze hellgraue Verbindungen, die sich durch ihre Lichtempfindlichkeit auszeichnen und die wir als unreine Imide ansprechen. Die Darstellung solcher lichtempfindlicher Körper aus dem Bariumhydrid ist uns nicht gelungen, obwohl wir den Stickstoff unter den verschiedensten Verhältnissen auf das Hydrid einwirken ließen. Bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen, etwa 500 bis 550° C. bedeckt sich z. B. nach zweistündiger Einwirkung des Stickstoffs die Oberfläche des Hydrids mit einer dünnen, dunklen Schichte, die wahrscheinlich aus Nitrid besteht. Der Kern bleibt hellgrau gefärbt. Die Lichtempfindlichkeit ist sehr gering. Der Stickstoffgehalt beträgt 0·5 %. Erhitzt man höher, auf etwa 650° C., so erhält man nach weiterem zweistündigem Überleiten von Stickstoff ein Produkt mit 1·97 % Stickstoff, dessen dunkelbraune Färbung die Feststellung einer etwa vorhandenen Lichtempfindlichkeit verhindert. Die Substanz enthält zwar noch Wasserstoff, doch ist offenbar ein großer Teil davon unter Nitridbildung einfach durch Stickstoff ersetzt worden. Der Prozeß verläuft somit, wie Guntz[1] angibt, nach der Gleichung

$$3\,BaH_2 + N_2 = Ba_3N_2 + 3\,H_2.$$

Imidbildung tritt dabei, wenn überhaupt, nur in ganz untergeordnetem Maße auf.

IV. Zusammenfassung.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen ergibt sich:

1. Man vermag nach der Methode von Guntz unschwer beliebige Mengen von reinen Erdalkalimetallen in einer Form

[1] Compt. rend., 132, p. 963.

darzustellen, die sich zur weiteren Verarbeitung auf Nitride und Hydride eignet.

2. Die Darstellung der reinen Nitride und Hydride des Calciums, Strontiums und Bariums gelingt durch direkte Vereinigung der reinen Elemente.

3. Sämtliche Nitride der Erdalkalimetalle bilden mit Wasserstoff Körper von der Zusammensetzung $M''_3N_2H_4$, doch vermochten wir nur $Ca_3N_2H_4$ und $Sr_3N_2H_4$ rein darzustellen. Das $Ba_3N_2H_4$ reagiert mit Wasserstoff schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen im Sinne der Gleichung:

$$Ba_3N_2H_4 + H_2 = 3\,BaH_2 + N_2.$$

4. Die beim Überleiten von Wasserstoff über Bariumnitrid oder richtiger über $Ba_3N_2H_4$ mit Sicherheit nachgewiesene Bildung von Ammoniak stellt eine weitere theoretische Möglichkeit dar, den Luftstickstoff in Ammoniak überzuführen, weil es unschwer gelingt, das bei diesem Prozeß entstehende Hydrid durch Überleiten von Stickstoff in Nitrid zu verwandeln, das neuerdings mit Wasserstoff in Reaktion treten kann.

5. Die Erdalkalimetalle, ihre Hydride und ihre Nitride geben beim Überleiten eines Gemisches von gleichen Teilen Stickstoff und Wasserstoff, die Hydride schon beim Überleiten reinen Stickstoffes in der Hitze Imide, die ebenso wie das Lithiumimid die Eigenschaft besitzen, sich am Licht dunkel zu färben. Am leichtesten gelingt die Imidbildung beim Calcium, am schwierigsten und unvollständigsten beim Barium, doch ist uns auch die Darstellung völlig reinen Calciumimids nicht geglückt.

6. Ein Vergleich der Temperaturen, bei denen die Erdalkalimetalle mit Stickstoff und Wasserstoff und die Nitride der Erdalkalimetalle mit Wasserstoff zu reagieren beginnen, läßt gewisse Regelmäßigkeiten erkennen:

	N	H
Ca	410° C.	300° C.
Sr	380	215
Ba	260	170

	N	H
Ca_3N_2	—	230° C.
Sr_3N_2	—	270
Ba_3N_2	—	300

Die Neigung der Erdalkalimetalle, sich mit Stickstoff und Wasserstoff zu verbinden, wächst mit steigendem Atomgewicht. Gerade umgekehrt verhalten sich die Nitride bei der Anlagerung von Wasserstoff, je höher das Atomgewicht des nitridbildenden Metalls, um so höher liegt auch der Punkt, bei dem die Aufnahme von Wasserstoff einsetzt.

Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente

(Nachtrag)

von

C. Auer v. Welsbach,

w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1913.)

Einige Jahre nach dem Erscheinen meiner ersten Abhandlung über die Zerlegung des Ytterbiums ließ ich die aus den ersten Trennungsprozessen im Jahre 1905 zurückgestellten Aldebaranium- und Cassiopeiumfraktionen wieder in Arbeit nehmen.

Sie wurden entsprechend ihrem Gehalte und der Trennungstendenz des Verfahrens zunächst zu einer neuen, aus 30 Gliedern bestehenden Reihe zusammengestellt. Die Anfangsglieder dieser Reihe bestanden aus den Cp-armen, die Endglieder aus den Cp-reichsten Fraktionen.

Nach 40 Reihen etwa war die Trennung soweit vorgeschritten, daß die Anfangs- und Endglieder der Reihe als rein bezeichnet werden konnten. Von da ab wurden in regelmäßigen Zwischenräumen unter fortlaufender spektroskopischer Kontrolle die rein gewordenen Fraktionen abgestellt.

Anfangs verlief der Trennungsprozeß überaus langsam. Später aber, nach ein paar Hundert Reihen etwa, trat eine auffällige Beschleunigung ein. Die Zahl der von den reinen Ad-Fraktionen zu den reinen Cp-Fraktionen führenden Glieder der Reihe nahm stetig ab. Mit der 300. Reihe waren fast zwei

Drittel des im Ausgangsmaterial enthalten gewesenen Cp rein abgeschieden worden.

Da es mir bei der optischen Prüfung der, gegen die 300. Reihe zu, abgestellten Anfangsfraktionen schien, als ob neben dem Ad-Spektrum noch andere bisher nicht beobachtete Linien auftauchten, ließ ich die Reihe abstellen, um die gewonnenen Fraktionen einer genauen chemischen und spektroskopischen Prüfung unterwerfen zu können. Das Abstellen begann mit der 307. Reihe und endigte, indem mit jeder neuen Reihe die erste Krystallfraktion ausgeschieden wurde, mit der 320. Reihe. Unter diesen Fraktionen fanden sich mehrere, die fast nur aus Ammonoxalat bestanden.

Der Cp-Gehalt der 1. Fraktion der 308. Reihe betrug optisch geschätzt ungefähr 3%. Dann aber stieg er rasch an. In der 1. Fraktion der 311. Reihe war er schon 30%, in der 1. Fraktion der 314. Reihe 60%, der 317. Reihe 99% und in der 1. Fraktion der 320. Reihe 100%.

In der gleichen sprunghaften Weise nahm der Ad-Gehalt ab.

Es war naheliegend, dieses ganz rätselhafte, mit den bisher gewonnenen Erfahrungen in direktem Widerspruche stehende Verhalten dem Einflusse eines zwischen Ad und Cp stehenden Körpers zuzuschreiben. Allein die spektroskopische Prüfung der Fraktionen lieferte hierfür, wie ich vorgreifend bemerken will, keine bestimmten Anhaltspunkte. Es bleibt somit zurzeit unaufgeklärt.

Die Darstellung der reinen Salze.

a) Cassiopeium.

Die Krystallfraktionen wurden in Wasser, die Sedimente, die sich in den Mutterlaugen während des langen Stehens abgeschieden hatten, in den Laugen selbst in der Hitze gelöst und diese Lösungen mit Salpetersäure vorsichtig gefällt; hierauf mit so viel Wasser verdünnt, daß die Lösungen während des Erkaltens noch saures Ammonoxalat fallen ließen. Das war wichtig zu beachten, weil die Ammonoxalate der seltenen Erden, namentlich jene des Cp und Ad nur in einer, saures

Ammonoxalat in Übersättigung enthaltenden Lösung nicht oder nur in Spuren löslich sind.

Die Niederschläge wurden mit kochendem Wasser aufgenommen, die Lösung mit etwas Salpetersäure versetzt, klären gelassen, dann filtriert und nach dem Trocknen zu Oxyd verglüht.

Hierbei gewann ich folgende Mengen:

aus den Laugen der Reihen 42 bis 146 ..... 3·4 *g* (Cp 1)
aus den Endfraktionen und Laugen der nächsten hundert Reihen ..... 18·2 *g* (Cp 2)
aus den Fraktionen bis zur 300. Reihe..... 8·7 *g* (Cp 3)
aus den Laugen bis zur 320. Reihe ..... 6·2 *g* (Cp 4).
In den Krystallfraktionen der 308. bis 320. Reihe dürften noch enthalten sein ..... 12·0 *g*

Zusammen ... 48·5 *g*.

Sonach waren in dem in Arbeit genommenen Ytterbiumoxyd, dessen Menge, wie erinnerlich, sich auf rund 500 *g* belief, nur etwa 10% Cassiopeiumoxyd enthalten.

Alle die oben angeführten Cp-Präparate ließen unter sich, soweit das Cp-Spektrum in Betracht kam, keine spektralen Unterschiede erkennen. Sie waren, wie die chemische Prüfung zeigte, alle mit ein wenig Ca, etwas SiO_2 und einer Spur, durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbarer Körper verunreinigt.

Die Verarbeitung dieser verschiedenen Cp-Präparate erfolgte getrennt. Zunächst nahm ich die mit Cp 1 bezeichnete Partie in Arbeit. Der Gang sei im folgenden kurz geschildert.

Das Oxyd wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingeengt und der Rückstand bis zur Stickoxydentwicklung erhitzt. Die Schmelze war trüb. In Wasser gelöst, gab sie eine trübe Lösung und eine geringe Menge eines flockigen Niederschlages, der sich auf Zusatz von etwas Salpetersäure nicht veränderte; filtriert und mit Wasser gewaschen, trat keine Trübung auf (Th = 0). Spektralprüfung des Niederschlages: SiO_2!; Th = 0.

In die angesäuerte Nitratlösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 16 Stunden schied sich daraus eine

geringe Menge eines bräunlichen Sulfides ab. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes wurde die Lauge mit Ammonnitrat versetzt, hierauf mit Ammoniak bis zur Bildung einer flockigen Trübung gefällt und dann gekocht, der Rückstand nach 24 Stunden filtriert, in Salpetersäure gelöst, neutralisiert und mit $Na_2S_2O_3$ gekocht.

Spektralprüfung der Fällung: Cp!; Th = 0.

Die Cp-Nitratlösung wurde dann kochend mit ausgekochtem verdünnten Ammoniak gefällt. Ein Teil des reinen Hydrates wurde in Salpetersäure gelöst und das Nitrat geschmolzen.

Das Funken- und Bogenspektrum dieses Cp-Präparates wurde von F. Exner und E. Haschek sowie von J. M. Eder und E. Valenta genau gemessen. Die ersteren berichteten darüber in ihrem Standardwerk: »Die Spektren der Elemente bei normalem Druck«, 1912, Verlag Franz Deutike, Leipzig-Wien, die letzteren in ihrem großen Werke: »Atlas typischer Spektren«, 1911, Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.

Die aus der Mitte der Reihen stammende Hauptmenge (Cp 2) bestimmte ich für die Ermittlung des Atomgewichtes. Die Verarbeitung dieses Anteils erfolgte in ähnlicher Weise wie bei Cp 1. Doch war diesmal die Abscheidung der Kieselsäure, obwohl dieses Präparat weniger davon enthielt als Cp 1, nicht völlig gelungen. Das ein wenig Kieselsäure enthaltende Cp-Hydrat wurde in Salpetersäure gelöst, die erkaltete Lösung mit Schwefelsäure in geringem Überschusse versetzt, eingedampft und schließlich abgeraucht. Hernach wurde die erkaltete Masse in kaltem Wasser gelöst, die Lösung von der darin suspendierten Kieselsäure durch Filtration getrennt und die klare Cp-Lauge nach Ansäuern mit Salpetersäure mit glührückstandsfreier Oxalsäure gefällt.

Die Mutterlauge der Cp-Oxalatfällung wurde verdampft und abgeraucht; der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salpetersäure versetzt und mit Oxalsäure gefällt. Die Mutterlauge dieser zweiten Cp-Oxalatfällung wurde abermals eingedampft und der Rückstand dann verglüht. Die

Spektralprüfung des Residuums ergab: Cp, etwas Ca, Na und Spuren von Zn und Mn.

Durch heftiges Glühen des Oxalates in einer keine flüchtigen Metalle enthaltenden Platinschale wurde das Cp-Oxyd als rein weißes Pulver gewonnen. Spektralprüfung: Cp, rein. Ad = 0; Alkalien und Calcium = 0.

Zur spektroskopischen Prüfung auf Ca mußten, nebenbei bemerkt, Kupferkathoden genommen werden, weil das gewöhnliche käufliche Platin, als Pol verwendet, für sich schon, und zwar zumeist sehr deutlich die charakteristischen Linien des Ca im Blau und Violett zeigte.

Dieses Cp-Oxyd war, wie eine neuerliche Prüfung ergab, wider Erwarten noch immer mit Spuren von Kieselsäure verunreinigt. Es wurde nochmals in Salpetersäure gelöst, die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschusse versetzt und langsam eingeengt. Hierbei schied sich das Sulfat in schönen, glasklaren Krystallen aus.

Die Mutterlauge, die nur mehr wenig Sulfat enthielt, wurde abgegossen und die Krystalle wiederholt mit heißem Wasser gewaschen. Das wasserfreie Cp-Sulfat in möglichst wenig Wasser gelöst, gab nun eine völlig klare Lösung. Sie wurde mit glührückstandsfreier Oxalsäure gefällt, das Oxalat sorgfältig gewaschen und hernach verglüht: Cp_2O_3; rein.

Dieses Oxyd verwendete ich zur Atomgewichtsbestimmung, worüber ich unten berichte.

Die unangenehmen Erfahrungen, die ich bei der Verarbeitung der nach dem Ammonoxalatprozeß gewonnenen seltenen Erden, namentlich in bezug auf deren Verunreinigung durch Kieselsäure gemacht hatte, bestimmten mich, die weiteren Verarbeitungen nach einem anderen zweckmäßigeren Verfahren vorzunehmen.

Dieses neue Verfahren gründet sich darauf, daß die Erdsulfate, die bekanntlich sehr schön und mutterlaugenfrei krystallisieren, in kalter verdünnter Salpetersäure-Schwefelsäure sehr schwer löslich sind, während die Verunreinigungen, wie Kalk, Kieselsäure, Platinmetalle und dergleichen mehr, darin

mehr oder weniger leicht löslich sind. Je nach der zu verarbeitenden Menge und je nach dem Grade der Reinheit der Erden wählt man verschiedene Ausführungsformen, von denen ich einige im folgenden kurz besprechen will.

Cp 3; 8·7 *g*. Das Oxyd wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung filtriert, mit 6 cm^3 Schwefelsäure allmählich versetzt und erhitzt. Das ausgeschiedene Sulfat wurde gewaschen, wasserfrei gemacht, dann in Wasser gelöst und zuletzt die Lösung langsam eingeengt. Das gebildete Cp-Sulfat erwies sich als völlig rein. Alle Verunreinigungen waren in der ersten Mutterlauge geblieben.

b) Aldebaranium.

Zur Darstellung der Ad-Salze dienten die ersten Fraktionen der Reihen 61 bis 115. Sie enthielten insgesamt 210 *g* Aldebaranerde, die wiederum mit etwas Ca, SiO_2 usw. verunreinigt war.

Das Oxyd wurde in einer geräumigen Platinschale mit Wasser angefeuchtet, dann mit konzentrierter Salpetersäure angerührt und in der Wärme gelöst; die Lösung mit Wasser verdünnt, erkalten gelassen, filtriert und mit 180 cm^3 Schwefelsäure unter leichtem Umrühren versetzt, dann wurde sie am Wasserbade allmählich bis zur beginnenden Krystallisation erhitzt. Fünf Sechstel des in Lösung gewesenen Ad-Salzes schieden sich als Sulfat von der Formel $Ad_2(SO_4)_3+8$ aq ab. Dieses Salz wurde mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über der freien Flamme, doch unterhalb Rotglut, entwässert. In kaltem Wasser gelöst, lieferte es eine klare Lösung. Durch vorsichtiges Erhitzen wurden daraus in mehreren Anteilen schön krystallisierte, reine Sulfate gewonnen. Die Krystalle der zweiten Ausscheidung wurden zur Atomgewichtsbestimmung benutzt.

Bei weiterem Eindampfen der ersten Sulfatmutterlauge schied sich nochmals etwas Sulfat aus. Es gab mit Wasser eine trübe Lösung, aus der nach längerem Stehen eine geringe Menge eines weißen Niederschlags ausfiel; wie die spektroskopische Untersuchung zeigte, bestand er hauptsächlich aus Barium und Blei.

Ich wende mich nun zur Besprechung der aus den Reihen 296, 303 und 306 gewonnenen Fraktionen. Sie lieferten zusammen 10·6 *g* Oxyde. Mit Salpetersäure übergossen, lösten sie sich sehr rasch. Die Lösung, die anfangs tiefgelb war, wurde beim Kochen alsbald farblos. Die erkaltete, ziemlich gesättigte Lösung zeigte bei 3·5 *cm* langer Schichte ein schwaches Absorptionsband im Gelbgrün, nahe dem entsprechenden Bande des Nd.

Ich stellte die Erde zunächst rein dar. Die Lauge wurde verdünnt, mit 5 cm^3 Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Beim Erscheinen der ersten Kryställchen wurde das Erhitzen unterbrochen und die Lauge in der Kälte krystallisieren gelassen. Es bildeten sich allmählich prachtvolle Krystalle des wasserhaltigen Sulfats. Sie wurden gewaschen und auf reinem Filtrierpapier getrocknet. Das reine Sulfat zeigte ein ähnliches Absorptionsspektrum wie die Nitratlösung. Durch weiteres Eindampfen der ersten Mutterlauge wurden noch einige Krystallausscheidungen erhalten, die durch Umkrystallisieren gereinigt wurden. Die Endlauge wurde eingedampft und dann abgeraucht. Sie hinterließ nur wenig Rückstand, der in Wasser bis auf eine leichte Trübung löslich war. Das Filtrat zeigte kein Absorptionsspektrum.

Ein Teil der ersten Sulfatausscheidung wurde geröstet, in Wasser gelöst und in die Lösung, die völlig klar war, nach dem Ansäuern Schwefelwasserstoff eingeleitet; es erfolgte keine Fällung. Das aus der Sulfatlauge dargestellte Oxalat zeigte insbesondere im feuchten Zustande sehr scharf das Absorptionsband im Gelb. Das Oxalat wurde verglüht, die schwach gelb gefärbte Erde in Salpetersäure gelöst. Die Lösung, die anfangs gelb war, wurde später von selbst farblos. Sie zeigte, halbgesättigt, bei 30 *mm* langer Schichte deutlich das charakteristische Band im Gelb: $\lambda = 582$. Sie wurde eingedampft und das Nitrat geschmolzen. Ich bezeichne dieses Präparat mit »Ad 5«.

Zur sicheren Feststellung der elementaren Natur des Aldebaraniums wie auch zur leichteren Erkennung des den Ad-Fraktionen anscheinend beigemengten Körpers war es

notwendig, jene Anteile des Ad zur Untersuchung heranzuziehen, die den zu untersuchenden Fraktionen möglichst fern standen. Das waren jene Anteile des Ad, die trotz vielfacher Trennungen in den Er-Tu-Fraktionen verblieben waren und die sich schließlich in den Mutterlaugen und Endfraktionen der Tu-Reihen angesammelt hatten.

Alle diese Fraktionen lieferten fast reine Ad-Präparate. Eines dieser kann als eine Art Standardpräparat gelten, denn es lag den Messungen von F. Exner und E. Haschek sowie jenen von J. M. Eder und E. Valenta über das Ad-Spektrum zugrunde. Ich bezeichne es mit »Ad 1«.

Die spektroskopische Untersuchung.

Zur exakten Wertung aller im Laufe dieser Schilderung erwähnten Präparate photographierte ich deren Gitterspektren unter gleichen Versuchsbedingungen einzeln auf hochempfindliche, sehr dünne Bromplatten, schnitt dann aus diesen Spektrogrammen schmale Streifen aus, reihte sie unter Voranstellung des Pt-Spektrums, mit Cp 1 beginnend, lagerichtig aneinander und verglich sie direkt mit der Lupe.

Hierbei ergab sich, daß keines der Präparate als völlig rein bezeichnet werden konnte. Denn in den Spektren der Cp-Präparate traten noch die intensivsten Linien des Ad, in jenen der Ad-Präparate aber noch die stärksten Linien des Cp deutlich auf. Selbst Ad 1, das den Cp-Fraktionen so fernstand, enthielt noch ein wenig Cp.

Ich zog daher auch noch jene Ad-Fraktionen zur Untersuchung heran, die gegen die Mitte der Tu-Reihen zu standen. Ich wählte sie aus der in der Trennung am weitesten vorgeschrittenen Tu-Ammonoxalatreihe. Sie seien bezeichnet mit »Ad-Tu 1, Ad-Tu 2 und Ad-Tu 3«. Alle diese Fraktionen waren frei oder fast frei von Cp. Sie enthielten Tu in ansteigender Menge, Ad-Tu 1 wenig, Ad-Tu 3 ziemlich viel, etwa 40%. In diesem letzteren Präparate waren schon alle Tu-Elemente enthalten. Ich reihte die Spektren dieser Fraktionen den anderen an.

Aus dieser Reihe von Spektrogrammen konnte nun ohne weiteres festgestellt werden, daß die charakteristischen Linien

der Spektren des Cassiopeiums und des Aldebaraniums von Präparat zu Präparat in fast völlig gleichmäßiger Weise zu- beziehungsweise abnahmen, das heißt keinen nennenswerten partiellen Intensitätsschwankungen unterlagen.

Die elementare Natur dieser beiden Körper war sonach außer Frage gestellt.

Ad 5, dessen Spektrum noch alle stärkeren Cp-Linien enthielt, konnte gewissermaßen als Endglied, Ad-Tu 2, das durch die Gesamtmenge der abgeschiedenen Ad-Salze von Ad 5 getrennt war, als Anfangsglied der Reihe der Ad-Präparate gelten.

Ein zwischen Ad und Cp stehender Körper mußte sich also in Ad 5 in viel reichlicherem Maße finden als in Ad-Tu 2.

Die Spektren dieser beiden Fraktionen waren mithin auf die Intensitätsunterschiede ihrer Linien zu prüfen.

Um derartige Prüfungen möglichst rasch und sicher ausführen zu können, ist es zweckmäßig, die zu vergleichenden Spektren einschließlich des Pol-Spektrums unter sorgfältiger Wahl der Expositionszeit in schmalen Streifen direkt so übereinander zu photographieren, daß bestimmte Bezirke aller Spektren gleichzeitig überblickt und in jedem Spektrum genaue Wellenlängenmessungen vorgenommen werden können.

Solche Messungen, von denen ich im Laufe meiner Arbeiten sehr viele zu machen hatte, seien in der Folge, der Kürze halber, »Vergleichsmessungen« genannt.

Vergleichsmessung 1: Pt—Ad 5—Ad-Tu 2. Bezirk 2700 bis 3400. Im Spektrum von Ad 5 traten, von den Cp-Linien natürlich abgesehen, tatsächlich eine Reihe ziemlich intensiver Linien auf, die in Ad Tu 2 schwach oder nahezu verschwunden waren. Einige dieser seien im folgenden angeführt, wobei ich bemerke, daß diese Wellenlängen um jeder Verwirrung in Zukunft vorzubeugen, teilweise nach den Tabellen von Exner und Haschek korrigiert worden sind:

2741·82	2927·99	3014·60	3254·40
65·67		17·70	61·63
72·70		47·18	3309·50

Ich verglich nun Cp 1 und Ad 5. Bezirk 2700 bis 3400. Belichtungszeit 180 Sek.

Vergleichsmessung 2: Pt—Cp 1—Ad 5.

Die Intensität der stärksten Cp-Linien war im Ad 5-Spektrum $i = 1$, die der Ad-Linien im Cp 1-Spektrum $i = 2$, Ad-Linie 3289·50, $i = 10$.

Es fanden sich 1. Linien, die in beiden Spektren fast gleich stark waren:

2621·24
2821·25
97·02.

2. Linien, die im Ad-Spektrum ungefähr dreimal so stark als im Cp-Spektrum waren:

2653·85
2750·60
2946·40
70·70
3005·85.

Auch diese Linien schienen für das Vorhandensein eines oder mehrerer Mittelelemente zu sprechen und man hätte danach erwarten dürfen, daß sie mit den aus Vergleichsmessung 1 ermittelten wenigstens teilweise übereinstimmen würden. Das aber war sonderbarerweise nicht der Fall.

Vergleichsmessung 3: Pt—Cp 1—Ad-Tu 2. Bezirk 2700 bis 3300.

In diesen beiden Spektren traten einige fast gleichstarke gemeinsame Linien 2821·25 und 2851·23 auf, von denen die erste sich auch in der Messung 2 fand.

Da Ad-Tu 2, wie oben erwähnt, einen ziemlich beträchtlichen Tu-Gehalt besaß und es demzufolge nicht leicht war, die Ad-Linien stets in ganz gleicher Stärke zu erhalten, so schien es mir geboten zu sein, diese Aufnahmen unter Verwendung eines weniger Tu-reichen Präparates zu wiederholen. Ich wählte hierzu, als ich mich etwa $1^1/_2$ Jahre später wieder diesen Arbeiten widmen konnte, Ad-Tu 1, dessen Gehalt an Tu nur ein sehr geringer war.

Vergleichsmessung 4: Pt—Cp 1—Ad 5—Ad-Tu 1. Bezirk 6500 bis 2600. Belichtungszeit 180 Sek.

Die typischen Ad-Linien der Spektren Ad 5 und Ad-Tu 1 waren von gleicher Intensität.

Wider alles Erwarten zeigten diese beiden Spektren, auch in bezug der übrigen Ad-Linien keine bemerkenswerten Unterschiede. Auch »gemeinsame« Linien konnte ich nicht entdecken.

Dieser spektroskopische Befund sprach demnach gegen die Annahme eines dritten zwischen Cp und Ad stehenden Ytterbiumelementes. Allerdings hat auch dieses Resultat nur eine bedingte Geltung, da es ja leicht möglich wäre, daß der fragliche Körper nur ein schwaches und wenig charakteristisches, erst bei langer Belichtungszeit hervortretendes Funkenspektrum besäße.

Angesichts der oben erwähnten, so verschiedenen und widerspruchsvollen Ergebnisse unterließ ich es vorläufig, weitere Versuche in dieser Richtung zu machen.

Nicht unerwähnt möchte ich es an dieser Stelle lassen, daß auch Exner und Haschek bei ihren Arbeiten über die Spektren der Ytterbiumelemente zu diskrepanten Resultaten kamen.

So fanden sie bei ihren ersten Bestimmungen, die mit den älteren, weniger reinen Präparaten ausgeführt worden waren, daß in den Spektren von Cp und Ad mehrere Linien — im Bogenspektrum 5, im Funkenspektrum 3 — mit fast gleicher Intensität auftraten, sonach als gemeinsame aufzufassen waren.[1] Bei ihren neuen Messungen[2] dagegen, die sich auf die reinsten bis jetzt gewonnenen Präparate beziehen, fanden sie solche Linien nicht mehr; den früher als gemeinsam bezeichneten Linien kamen nun ganz andere Intensitätswerte zu.

Dafür aber traten nun in beiden Spektren wechselweise Linien gleicher Wellenlänge auf, die viel geringere Intensitätsunterschiede aufwiesen, als alle übrigen.

Es waren durchweg ziemlich schwache Linien.

[1] Exner und Haschek, Zur Spektroskopie der seltenen Erden. Diese Sitzungsber. Bd. CXIX, Abt. IIa (1910).

[2] Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Wien (1912).

Überblickt man alle die im vorstehenden mitgeteilten merkwürdigen Ergebnisse: die sprunghafte Trennungstendenz im letzten Stadium des Scheidungsprozesses; das sonderbare chemische Verhalten der Mittelfraktionen, das spektroskopisch keine befriedigende Aufklärung fand; die krassen Diskrepanzen der spektroskopischen Prüfungen selbst, die in gewissem Sinne an eine Veränderlichkeit der Spektren gemahnen, so neigt man zur Annahme, daß es sich hier um Erscheinungen handle, die auf ein von der Forschung noch nicht erschlossenes Gebiet hinweisen.

Die Atomgewichtsbestimmungen.

Eine Reihe von Bestimmungen, die ich unter Verwendung ziemlich großer Versuchsmengen (2 bis 3 *g* Cp_2O_3) nach dem gewöhnlichen Verfahren machte, zeigten nicht jenen Grad von Übereinstimmung, der sich nach der Sorgfalt, mit der sie ausgeführt worden waren, hätte erwarten lassen.

Zwei Umstände waren es namentlich, die das Resultat in störender Weise beeinflußten. Erstens die geringe Widerstandsfähigkeit des Cp-Sulfats beim Erhitzen, die es schwierig gestaltete, das oft in dicken, klumpigen Krystallen abgeschiedene wasserhaltige Sulfat ohne teilweiser Zersetzung in das wasserfreie Salz zu überführen und zweitens die Verunreinigung, die die ziemlich beträchtliche Oxydmenge beim wiederholten heftigen Glühen, durch Aufnahme von aus der Substanz des Platintiegels stammender Körper erleidet. Äußerlich machte sich diese Verunreinigung schon durch Gelbfärbung des Oxyds kenntlich. Diese Verfärbung trat an der Oberfläche und an allen Stellen, wo das Oxyd mit dem Platin in Berührung kam, besonders deutlich auf.

Diese vom Oxyd absorbierten Körper gehen später mit in Lösung, bleiben beim Krystallisieren des Sulfats in der Lauge und scheiden sich beim Abrauchen der Schwefelsäure als dunkelgelber oder grauer, am Sulfat und an der Tiegelwand haftender Anflug aus. Er ist zumeist wasserlöslich. Da weder die Menge noch die Umsetzungsverhältnisse dieser Körper

bekannt sind, so konnten sie nicht in Rechnung gestellt werden. Der Gewichtsverlust, den der Tiegel durch diesen Absorptionsprozeß erfährt, ist nicht unbeträchtlich und schwankt je nach der Dauer des Glühens und je nach der Menge der Versuchssubstanz. Bei den vorliegenden Bestimmungen betrug er 0·2 bis 0·5 *mg*.

Diese Erscheinung des Verfärbens zeigen bekanntlich auch andere, keine Eigenfarbe besitzenden seltenen Erden, wie z. B. das Yttriumoxyd. Man hat sie einer Verflüchtigung des Platins oder anderer mit diesem legierten Metalle zugeschrieben. Das ist aber nicht ganz richtig; denn der von mir verwendete Platintiegel, der, seit mehr als 30 Jahren im Gebrauch, ein mehrhundertmaliges anhaltendes Glühen durchgemacht hatte, zeigte nach halbstündigem Erhitzen im Gebläse bis zur Weißglut fast keine Gewichtsabnahme. Es hat sich also bei dieser weit höheren Beanspruchung, als es bei der Analyse der Fall ist, von der Substanz des Tiegels nichts verflüchtigt.

Daß die Verfärbung der Oxyde tatsächlich in keiner Beziehung zu dem Platin selbst steht, beweist übrigens der direkte Versuch. Glüht man nämlich eine weiße Erde in einem Gefäße aus chemisch reinem Platin, so bleibt sie weiß oder verfärbt sich nur in einem kaum erkennbaren Maße. Ich habe diese Sache, die nicht nur vom chemischen, sondern auch vom physikalischen Standpunkte interessant ist, später weiter verfolgt und gefunden, daß von den heute bekannten Platinmetallen hauptsächlich das Ruthenium es ist, das die Gelbfärbung der Erden bedingt.

Nach den oben mitgeteilten Erfahrungen war es somit unumgänglich notwendig, ein neues, den gegebenen Verhältnissen angepaßtes Verfahren der Atomgewichtsbestimmung auszuarbeiten. Nach einigen Versuchen gelang das auch. Im folgenden sei dieses Verfahren, das ich sowohl für die Atomgewichtsbestimmung des Cp wie auch für die des Ad angewendet habe, in seinen Grundzügen geschildert.

Das Ausgangsprodukt bildet das schön und mutterlaugenfrei krystallisierende, wasserhaltige Sulfat von der Formel

$M_2(SO_4)_3+8$ aq. Sowohl das Cp-Salz wie auch das Ad-Salz sind in trockener Luft völlig beständig.

Das Sulfat wird zunächst so lange gerieben, bis keine glitzernden Krystallflächen mit freiem Auge mehr wahrzunehmen sind. Merkwürdigerweise läßt sich, nebenbei bemerkt, das Sulfat des Ad sehr leicht, das des Cp hingegen nur sehr schwer zerkleinern.

So vorbereitet, wird das Sulfat in einen etwa 50 cm^3 haltenden Platintiegel eingetragen, hierauf 24 Stunden in den Exsikkator gebracht und dann gewogen. Ein Trocknen am Wasserbade ist namentlich bei Cp nicht statthaft.

Durch vorsichtiges Erhitzen wird es entwässert. Das wasserfreie Salz wird nun in reichlichem Überschusse, etwa zu gleichen Gewichtsteilen, mit fein pulverisierter, glührückstandsfreier Oxalsäure versetzt, die Masse mit einem Glasstäbchen gut durchgerührt und unter gleichzeitiger Bedeckung des Tiegels, mit Wasser bis zu zwei Drittel der Tiegelhöhe übergossen. Nach vorsichtigem Umrühren wird der Tiegel auf das Wasserbad gebracht und bis zur Lösung der überschüssigen Oxalsäure erwärmt. Man läßt dann erkalten und sammelt das gebildete, fein krystalline Oxalat auf einem nahezu aschefreien kleinen Filter und spült gut nach; die an der Tiegelwand festhaftenden Anteile des Oxalats bleiben im Tiegel. Man wäscht sorgfältig aus, faltet das Filterchen mit der Platinpinzette zusammen, legt es eine Weile auf reines Filtrierpapier und drückt es sodann noch feucht in den Platintiegel ein.

Lauge und Waschwasser werden vereinigt, ein Drittel davon mit Ammoniak neutralisiert, alles wieder vermischt, in der Platinschale bis nahe zur Sättigung eingedampft und erkalten gelassen.

Hat sich bei dieser Behandlung, wie es zumeist der Fall ist, ein wenig Niederschlag gebildet, so bringt man ihn auf ein kleines Filterchen und dampft die Lauge bis zur beginnenden Krystallisation ein. Die gebildeten Krystalle werden sorgfältig gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit dieser Lösung die Nachfällung ausgewaschen. Sie wird mit der Hauptmenge vereinigt.

Bei richtiger Ausführung des Verfahrens sind diese letzten Laugen alle erdfrei, weil, wie ich eingangs betont habe, die Ammonoxalate der Ytterbiumelemente in einer gesättigten Lösung von saurem Ammonoxalat nicht löslich sind. Vorsichtshalber aber empfiehlt es sich, die Laugen auf ihren Erdgehalt zu prüfen. Sie werden eingedampft, verraucht, der Rückstand gelinde geglüht, mit etwas Schwefelsäure befeuchtet und nach dem Abrauchen dieser mit etwas Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mit ein wenig fester Oxalsäure versetzt, erwärmt und einige Stunden stehen gelassen. Ein etwa ausfallender Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Wasser mit der Hauptmenge vereinigt. Der die Oxalatfällungen enthaltende Tiegel wird auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, dann über der freien Flamme unter reichlichem Luftzutritt bis zur völligen Zerstörung des Oxalates erhitzt und schließlich im Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht.

Nach Beendigung des Versuches wird der Tiegel entleert, der an der Wand haftende Oxydrest in Salpetersäure gelöst, der Tiegel gut abgespült, geglüht, gewogen und der Gewichtsverlust ermittelt. Ist dieser nur gering, 0·1 *mg* nicht übersteigend, mag er vernachlässigt werden.

Andernfalls aber ist es geboten, den Gehalt des Oxydes an Platinmetallen zu bestimmen. Bei meinen Versuchen betrug er zwei Drittel jener Menge, die der Tiegel im Laufe der Operationen verloren hatte.

Die nach dem vorstehenden Verfahren ausgeführten Bestimmungen ergaben folgende Werte:

$$O = 16.$$

a) Cassiopeium.

I. Sulfat = 2·0428, Oxyd = 1·0394 . . . . . 175·06
II. Sulfat = 2·0197, Oxyd = 1·0274 . . . . . 174·96
III. Sulfat = 2·4044, Oyyd = 1·2232 . . . . . 175·00.

Atomgewicht des Cassiopeiums = 175·00.

b) **Aldebaranium.**

I. Sulfat = 2·0530, Oxyd = 1·0392 . . . . . 172·98
II. Sulfat = 2·0891, Oxyd = 1·0575 . . . . . 172·99
III. Sulfat = 2·1155, Oxyd = 1·0710 . . . . . 173·04.

Atomgewicht des Aldebaraniums = 173·00.

Umsetzungen von Lactonen

von

Moritz Kohn.

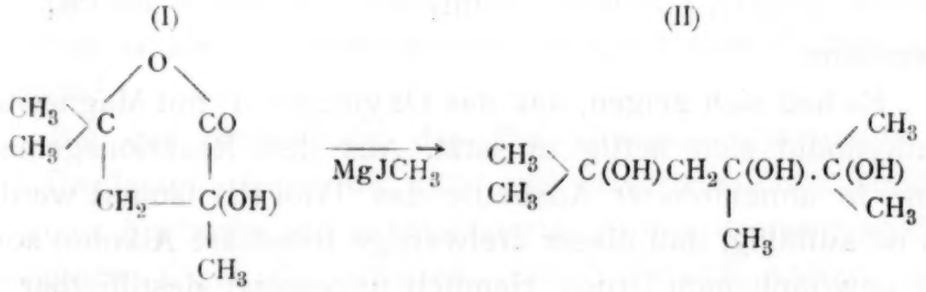
Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1913.)

Das Lacton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-Säure (I) ist eine auch in größeren Mengen leicht beschaffbare Substanz geworden. Man kann es einerseits bei der Darstellung der aus dem Diacetonalkohol gewinnbaren Aminolactone,[1] sowie auch durch Verseifung des aus der Bisulfitverbindung des Diacetonalkohols bei der Einwirkung von Kaliumcyanid entstehenden Oxynitrils[2] erhalten. In Gemeinschaft mit Herrn Holzinger wurde die Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen auf dieses Oxylacton untersucht.

Da nach Henry[3] die Grignard'sche Reaktion bei Lactonen Glykole liefert, sollte die gleiche Reaktion bei Oxylactonen zu Triolen führen. So sollte aus dem Lacton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-Säure (I) durch Umsetzung mit Magnesiummethyljodid das 2, 4, 5-Trimethylhexan-2, 4, 5-triol (II)

(I) (II)



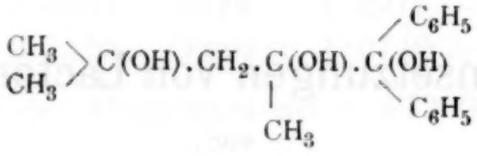
[1] M. Kohn und F. Bum, Monatshefte 1909, 732.

[2] M. Kohn, Monatshefte 1909, 401.

[3] Comptes rendus, *143*, 1221.

durch Umsetzung mit Magnesiumphenylbromid das 5, 5-Diphenyl-2, 4-Dimethyl-Pentan-2, 4, 5-triol (III)

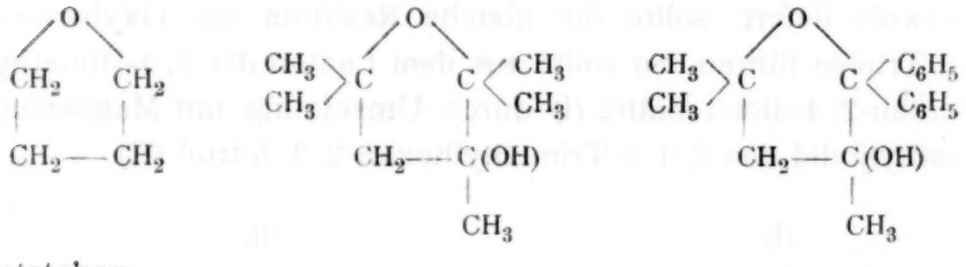
(III)



entstehen. Der Wunsch, diese beiden Triole zu gewinnen, ist besonders rege geworden durch die Erwägung, daß dreiwertige Alkohole dieser Struktur nicht nur wegen ihres tritertiären Charakters, sondern auch wegen der Stellung ihrer Hydroxyle eine besonders ausgeprägte Tendenz zur Anhydrisierung zeigen sollten. Von den verschiedenen im vorliegenden Falle theoretisch möglichen Formen der Anhydrisierung erschien jene, welche sich zwischen den Hydroxylen 2 und 5 abspielen könnte, besonders interessant, weil sie zu fünfgliedrigen zyklischen Gebilden, zu Derivaten des Tetrahydrofurans (IV), welche gleichzeitig noch tertiäre Alkohole sind, führen müßte.

Aus dem 2, 4, 5-Trimethyl-Hexan-2, 4, 5-Triol könnte so das Oxyd (V), aus dem 5, 5-Diphenyl-2, 4-Dimethyl-Pentan-2, 4, 5-Triol das Oxyd (VI)

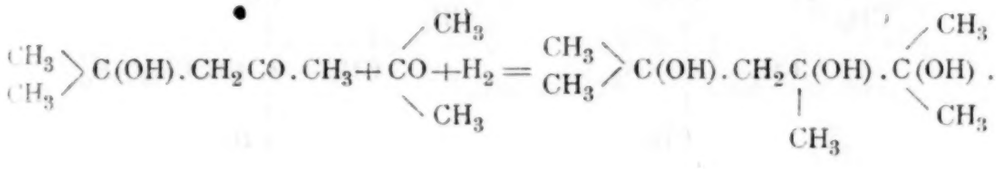
(IV) (V) (VI)



entstehen.

Es ließ sich zeigen, daß das Oxylacton (I) mit Magnesiummethyljodid sich heftig umsetzt. Aus dem Reaktionsgemisch kann in annehmbarer Ausbeute das Triol (II) isoliert werden. Es ist auffällig, daß dieser dreiwertige tritertiäre Alkohol sogar bei gewöhnlichem Druck ziemlich unzersetzt destillierbar ist. Bei der Acetylierung liefert das Triol nicht das normale Triacetat, sondern einen Körper, der auf Grund der Analysen das Monoacetat eines Anhydrids dieses Triols ist.

Als diese Ergebnisse bereits sichergestellt waren, erschien eine Abhandlung von Bouveault und Locquin,[1] in der das 2, 4, 5-Trimethyl-Hexan-2, 4, 5-Triol beschrieben wird. Die genannten Forscher ließen Magnesiumamalgam auf das Aceton wirken und erhielten hierbei neben anderen Produkten einen Körper $C_9H_{20}O_3$, welchem sie die Struktur des genannten Triols zuschreiben. Bouveault und Locquin erklären die Bildung des Triols aus Magnesiumamalgam und Aceton durch die Annahme, daß das Aceton zunächst zu Diacetonalkohol kondensiert wird und dann das Gemenge von Aceton und Diacetonalkohol das Triol als pinakonartiges Reduktionsprodukt liefert:



Die Richtigkeit dieser Auffassung konnten Bouveault und Levallois[2] erweisen, indem sie die Synthese dieses Triols auf einem Wege ausführten, welcher in der Strukturfrage keinen Zweifel läßt. Sie ließen auf Acetessigester Blausäure einwirken und erhielten durch Verseifung des Cyanhydrins und Veresterung der gebildeten Säure den Citramalsäureester, welch letzterer bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid dasselbe Triol liefert.

Das aus dem Oxylacton gewonnene Triol erwies sich in allen Eigenschaften als übereinstimmend mit Bouveault's Angaben. Auch Bouveault berichtet, daß bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das 2, 4, 5-Trimethyl-Hexan-2, 4, 5-Triol ein Acetat der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_3$ entsteht, welches er als das Acetylderivat des zyklischen Carbinols (V) auffaßt.[3]

Bei der Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf das Oxylacton (I) wurde nicht das erwartete Triol, sondern in guter Ausbeute ein krystallisiertes Anhydrisierungsprodukt desselben $C_{19}H_{22}O_2$ erhalten. Die Substanz addiert nicht

[1] Annales chim. et phys. (8), *21*, 407 u. f.

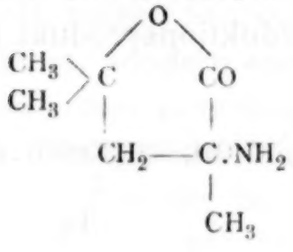
[2] Annales chim. et phys. (8), *21*, 419 u. f.

[3] Annales chim. et phys. (8), *21*, 425 u. f.

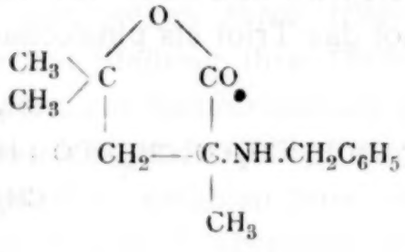
Brom. Die Frage nach ihrer Struktur erscheint noch nicht endgiltig entschieden. Es ist möglich, daß sie das Tetrahydrofuranderivat der Formel (VI) darstellt.

Das seinerzeit beschriebene Lacton der 2,4-Dimethylpentan-2-Amino-4-ol-1-Säure[1] (VII) setzt sich leicht mit Benzylchlorid um. Das hierbei entstehende Benzylderivat (VIII) wurde durch die Darstellung des Pikrates sowie der Nitrosoverbindung (IX) charakterisiert.

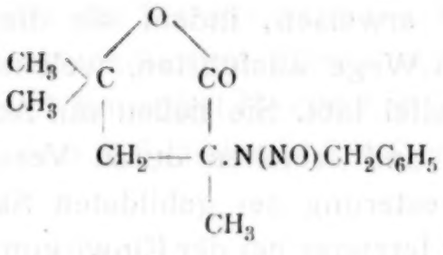
(VII)



(VIII)

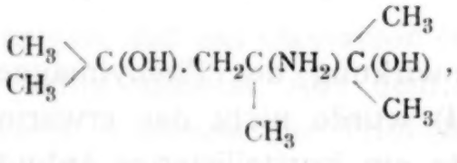


(IX)



Mit Monochloressigsäure tritt das Lacton der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure zu einem schön krystallisierten Salz zusammen. Bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf das Aminolacton erhält man das krystallisierte 4-Amino-2, 4, 5-Trimethylhexan-2, 5-diol (X)

(X)



welches gleichfalls durch Darstellung des monochloressigsauren Salzes charakterisiert wurde.

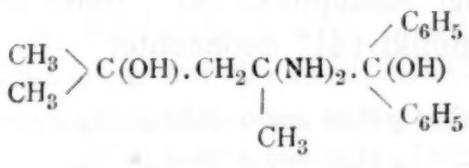
---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie 1908, 512 u. f. und M. Kohn und F. Bum, Monatshefte für Chemie 1909, 738.

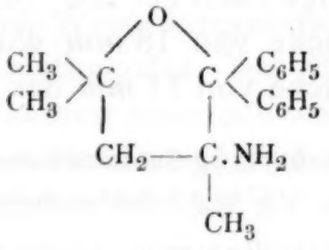
Bei der Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf das Aminolacton wurde ein zäher Sirup erhalten.

Bei der Behandlung mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure entsteht hieraus eine krystallisierte Base der Zusammensetzung $C_{19}H_{23}ON$. Sie ist mithin ein Anhydrisierungsprodukt des erwarteten 5, 5-Diphenyl-2, 4-Dimethylpentan-4-Amino-2, 5-diols (XI). Vielleicht kommt der Substanz die zyklische Struktur (XII) zu.

(XI)



(XII)



Es wurde schließlich auch gefunden, daß das Anhydrid der 2-Methylamino-4-Methylamino-2-Methyl-4-Phenylbutan-1-Säure[1] mit 2 Molen Chloressigsäure sich zu einem krystallisierten Salz verbindet.

Darstellung und Eigenschaften des 2, 4, 5-Trimethyl-Hexan-2, 4, 5-Triols.

(Nach Versuchen von **H. Holzinger.**)

Die ätherische Lösung von 1 Mol Oxylacton[2] wurde in eine ätherische Lösung von 3 Molen Magnesiummethyljodid einfließen gelassen. Es trat eine äußerst heftige Reaktion ein, welche zeitweilig durch Kühlung gemäßigt werden mußte. Nachdem das Oxylacton eingetragen war, wurde das Gemisch noch etwa 20 Minuten im Wasserbade im Sieden erhalten. Aus dem Kolbeninhalt hatte sich die gebildete Magnesiumdoppelverbindung in Form einer zähen, dunkel gefärbten, öligen Schichte abgeschieden. Das Reaktionsgemisch wurde völlig erkalten gelassen und sodann auf zerstoßenes Eis, welches mit der erforderlichen Menge Essigsäure versetzt war, gegossen.

[1] M. Kohn, Monatshefte 1908, 507.

[2] Dargestellt nach M. Kohn, Monatshefte 1909, 401 u. f.

Die sauer reagierende Flüssigkeit wurde mit Pottasche in reichlichem Überschuß versetzt und hierauf mit Äther erschöpfend extrahiert. Hierzu ist allerdings ein 10- bis 15maliges Ausschütteln nötig.

Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch Abdestillieren vom Äther befreit und der zähflüssige Rückstand im Vakuum destilliert. Der größte Teil ging bei einem Druck von etwa 17 *mm* von 139 bis 154° über. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck siedete diese Fraktion der Hauptmenge nach bei 252° (unkorr.). Beim Redestillieren unter einem Drucke von 18 *mm* wurde der Siedepunkt 147°, unter einem Drucke von 11 *mm* der Siedepunkt 141° beobachtet.

I. 0·1712 *g* Substanz lieferten 0·1741 *g* H_2O und 0·3853 *g* CO_2.
II. 0·2789 *g* Substanz lieferten 0·2787 *g* H_2O und 0·6304 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{20}O_3$
	I	II	
C	61·38	61·65	61·30
H	11·38	11·18	11·47

Zum Zwecke der Acetylierung wurden 12 *g* der Substanz mit der vierfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer geringen Menge frisch geschmolzenen Natriumacetats 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, mit Pottasche neutralisiert und das obenauf schwimmende Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers ging unter einem Druck von 17 *mm* ein leicht bewegliches Liquidium von esterartigem Geruch bei 90° über. Das Acetat ist auch bei Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar; es siedet bei 198° (unkorr.).

I. 0·1634 *g* Substanz lieferten 0·3951 *g* CO_2 und 0·1475 *g* H_2O.
II. 0·1578 *g* Substanz lieferten 0·3820 *g* CO_2 und 0·1437 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{20}O_3$
	I	II	
C	65·95	66·02	65·93
H	10·03	10·12	10·09

Bouveault[1] gibt den Siedepunkt des Acetylderivates zu 89° unter einem Druck von 17 *mm* an.

Anhydrid des 5, 5-Diphenyl-2, 4-Dimethylpentan-2, 4, 5-triols (III).

(Nach Versuchen von **H. Holzinger**).

In eine ätherische Lösung von 3 Molen Phenylmagnesiumbromid wurde eine ätherische Lösung von 1 Mol Oxylacton einfließen gelassen. Es trat eine sehr heftige Reaktion ein. Die weitere Aufarbeitung wurde in der gleichen Weise vorgenommen wie bei Anwendung von Magnesiummethyljodid. Das Rohprodukt ging bei der Destillation im Vakuum innerhalb weiter Siedegrenzen über. Die höchst siedenden Fraktionen erstarrten zum Teile. Durch Aufstreichen auf Tonteller wurden sie vom anhaftenden Öl befreit. Der so resultierende krystallinische, rein weiße Körper destillierte nunmehr unter einem Druck von 12 *mm* konstant bei 205°. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin, in dem die Substanz schwer löslich ist, wurden Krystalle vom Schmelzpunkt 113° erhalten.

I. 0·1783 *g* Substanz lieferten 0·5276 *g* CO_2 und 0·1239 *g* H_2O.
II. 0·1786 *g* Substanz lieferten 0·5279 *g* CO_2 und 0·1243 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{22}O_2$
	I	II	
C	80·70	80·61	80·79
H	7·77	7·78	7·88

Die Substanz addiert nicht Brom.

Monochloracetat des Lactons der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure.

Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Chloressigsäure und Aminolacton in Form ihrer ätherischen Lösungen fällt das Salz als krystallinischer Niederschlag aus, welcher

[1] A. a. O.

abgesaugt, getrocknet und schließlich aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wurde. Blätterige rein weiße Masse vom Schmelzpunkt 167 bis 170°.

I. 0·2159 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3588 *g* CO_2 und 0·1335 *g* H_2O.
II. 0·5300 *g* Substanz lieferten 0·3233 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{13}O_2N.C_2H_3O_2Cl$
	I	II	
C	45·32	—	45·44
H	6·90	—	6·80
Cl	—	15·08	14·92

Einwirkung von Benzylchlorid auf das Lacton der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure.

Äquimolekulare Mengen beider Substanzen wurden in einem kleinen Kölbchen über freier Flamme bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Die erkaltete, rotbraune, zähe Masse wurde in Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und das unveränderte Benzylchlorid durch Ausäthern entfernt. Beim Übersättigen mit Kaliumcarbonat schied sich das rohe Benzylaminolacton ab. Es wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand mit einer heißen alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei des Pikrates. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

I. 0·2000 *g* Substanz lieferten 0·3779 *g* CO_2 und 0·0888 *g* H_2O.
II. 0·2252 *g* Substanz lieferten 24·6 cm^3 trockenen Stickstoff bei einem Druck von 743 *mm* und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{19}O_2N.C_6H_3O_7N_3$
	I	II	
C	51·53	—	51·90
H	4·96	—	4·20
N	—	12·44	12·15

Das mikroskopische Bild deutet auf Nadeln. Die Substanz schmilzt bei 184°.

Nitrosoverbindung des Lactons der 2, 4-Dimethylpentan-2-Benzylamino-4-ol-1-Säure (IX).

Die salzsaure Lösung des rohen Benzylderivates wurde (noch vor dem für die Darstellung des Pikrates notwendigen Übersättigen mit Pottaschelösung) mit Kaliumnitritlösung versetzt, erwärmt, die ausgeschiedene feste Substanz abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper ist löslich in Benzol und wird durch Zusatz von Petroläther wieder gefällt. Aus Äther, in dem die Nitrosoverbindung nicht gerade sehr leicht löslich ist, krystallisiert sie beim Abdunsten in Form dünner Nädelchen.

0·1974 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·4627 *g* CO_2 und 0·1162 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3N_2$
C	63·93	64·06
H	6·58	6·93

Die Nitrosoverbindung schmilzt bei 92 bis 94°.

4-Amino-2, 4, 5-Trimethyl-2, 5-Hexandiol (X).

Die Einwirkung des Magnesiummethyljodides auf das Aminolacton wurde in derselben Weise vorgenommen wie auf das Oxylacton. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zufügen von Chlorammonlösung zersetzt, mit festem Kaliumcarbonat gesättigt und nachher erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Hierzu sind 15 bis 20 Extraktionen erforderlich. Der nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende zähe Sirup ging bei der Destillation unter einem Drucke von 30 *mm* größtenteils von 157 bis 160° über und erstarrte im Laufe mehrerer Stunden zu einem Krystallkuchen. Durch Abpressen auf Tonplatten ließen sich die anhaftenden öligen Anteile entfernen.

Durch Umkrystallisieren aus siedendem Ligroin erhält man warzenförmige Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 64 bis 65°.

0·1821 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·4142 *g* CO_2 und 0·1936 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{21}O_2N$
C	62·03	61·63
H	11·89	12·10

Die Zusammensetzung der Substanz ist auch sichergestellt durch die Analyse des Monochloracetates. Dasselbe scheidet sich beim Versetzen der ätherischen Lösung des Aminoglykols mit einer ätherischen Lösung von Monochloressigsäure als krystallinische Fällung ab. Zur Reinigung löst man sie in sehr wenig Alkohol, in dem das Salz spielend leicht löslich ist, und fällt durch Zusatz von Äther aus. Der Schmelzpunkt ist 142 bis 144°.

I. 0·1653 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·2973 *g* CO_2 und 0·1349 *g* H_2O.
II. 0·1585 *g* Substanz lieferten 0·2836 *g* CO_2 und 0·1271 *g* H_2O.
III. 0·2854 *g* Substanz lieferien 0·1527 *g* Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{21}O_2N.C_2H_3O_2Cl$
	I	II	III	
C	49·05	48·80	—	48·94
H	9·12	8·97	—	8·98
Cl	—	—	13·23	13·14

Anhydrid des 5, 5-Diphenyl-2, 4-Dimethylpentan-4-Amino-2, 5-diols (XI).

Die Einwirkung des Magnesiumphenylbromids auf das Aminolacton vollzieht sich in gleicher Weise wie beim Oxylacton. Das Reaktionsgemisch wurde mit Essigsäure (1 : 1) zersetzt und die saure Lösung mit Äther ausgezogen, um Benzol, Diphenyl etc. zu entfernen. Hierauf wurde mit Pottasche übersättigt und neuerlich mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers blieb ein außerordentlich zäher Rückstand, der nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Als eine Probe desselben mit 45prozentiger Schwefelsäure bis zur beginnenden Verfärbung erhitzt worden war, schied sich beim Übersättigen mit Kalilauge ein krystallinisch erstarrendes Produkt ab. Der Körper wurde nun in ausreichender Menge dargestellt und aus 80prozentigem Alkohol umkrystallisiert.

I. 0·1747 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·5187 *g* CO_2 und 0·1287 *g* H_2O.

II. 0·2083 *g* Substanz lieferten 0·6200 *g* CO_2 und 0·1530 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{23}ON$
	I	II	
C	80·98	81·18	81·06
H	8·24	8·21	8·25

Die Substanz bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 108°. In absolut reinem Zustand ist sie in verdünnten Säuren zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit löslich.

Einwirkung von Monochloressigsäure auf das Anhydrid der 2-Methylamino-4-Methylamino-2-Methyl-4-Phenylbutan-1-Säure.

Das Anhydrid wurde mit überschüssiger Monochloressigsäure in Gegenwart von wenig Alkohol zusammengebracht. Beim Fällen mit Äther fiel das Additionsprodukt als zähe, amorphe Masse aus, welche bei mehrtägigem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrte. Die Substanz wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Benzol, welches mit einer Spur Methylalkohol versetzt war, wurden wasserhelle Tafeln erhalten.

I. 0·2100 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3819 *g* CO_2 und 0·1209 *g* H_2O.

II. 0·2052 *g* Substanz lieferten 0·3730 *g* CO_2 und 0·1139 *g* H_2O.

III. 0·3344 *g* Substanz lieferten 0·2370 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{13}H_{18}ON_2.2C_2H_3O_2Cl$
	I	II	III	
C	49·60	49·57	—	50·09
H	6·44	6·20	—	5·95
Cl	—	—	17·52	17·41

Diese Analysen lassen keinen Zweifel, daß Addition von 2 Molekülen Chloressigsäure erfolgt ist. Der Schmelzpunkt ist ein unscharfer; bei 131 bis 133° tritt vollständige Verflüssigung ein.

Späteren Untersuchungen bleibt namentlich das Studium der Produkte der Anhydrisierung der dreiwertigen Alkohole sowie der Aminoglykole vorbehalten. Die Ausführung des größten Teiles dieser Arbeit ist durch eine Subvention der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften ermöglicht worden.

Über Derivate des Isatins und des Dioxindols

von

Moritz Kohn und **Alfons Ostersetzer.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1913.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Oxindol haben Baeyer und Knop[1] das Nitrosooxindol erhalten. Es erwies sich als identisch mit dem Isatoxim, welches Gabriel[2] aus Isatin, Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in wässerig-alkoholischer Lösung gewinnen konnte. Später beschrieb Marchlewski[3] eine Methode zur Darstellung des Isatoxims, welche bedeutend schneller zum Ziele führen soll als die Gabriel'sche. Marchlewski erhitzt Isatin mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz von Natriumacetat in Eisessiglösung. Wir haben gefunden, daß das Isatinkalium sich mit Hydroxylamin momentan umsetzt. Wir verfahren daher zur Darstellung des Isatoxims in der folgenden Weise: 1 Mol Isatin wird mit 1 Mol feingepulverten Hydroxylaminchlorhydrats vermengt und zehnprozentige Kalilauge in kleinen Anteilen unter häufigem Umschütteln zugegeben, bis eine klare gelbe Lösung entstanden ist. Die ersten Anteile der Lauge färben das Gemisch intensiv rotviolett, indem Isatinkalium entsteht, welches sich in wenigen Augenblicken umsetzt. Man wartet mit dem Zusatz frischer Lauge, bis die Flüssigkeit sich wieder aufgehellt hat. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure fällt das Isatoxim aus. Man saugt ab und reinigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

---

[1] Annalen, *140*, 34.

[2] Berichte, *16*, 518.

[3] Berichte, *29*, 1031.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab:

0·1798 *g* lieferten 0·3930 *g* CO_2 und 0·0633 *g* H_2O.

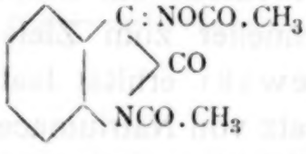
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_2N_2$
C	59·61	59·21
H	3·93	3·73

Es schmilzt bei 190 bis 191° (unkorr.).

Versetzt man hingegen eine Lösung von isatinsaurem Kalium, wie sie durch Auflösen von Isatin in überschüssiger Lauge nach dem völligen Verschwinden des blauen Isatinkaliums entsteht, mit der äquimolekularen Menge von Hydroxylaminchlorhydrat, so beobachtet man auch nach starkem Ansäuern mit Salzsäure zunächst keine Ausscheidung. Erst nach einiger Zeit krystallisiert das Isatoxim aus. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 191 bis 192°.

Diacetylisatoxim.



Isatoxim wird mit der zehnfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 2 Stunden im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Der beim Erkalten zu einem Brei erstarrte Kolbeninhalt wird mit Wasser digeriert, bis das überschüssige Essigsäureanhydrid verschwunden ist, das braune Rohprodukt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man krystallisiert es zunächst aus wässerigem Alkohol um. Die getrocknete Substanz wird durch Lösen in Benzol und darauffolgende Fällung mit Ligroin in spießigen Krystallen von ganz lichtbrauner Farbe erhalten.

I. 0·2012 *g* Substanz lieferten 0·4323 *g* CO_2 und 0·0730 *g* H_2O.
II. 0·1865 *g* lieferten 0·4012 *g* CO_2 und 0·0690 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4N_2$
	I	II	
C	58·60	58·67	58·49
H	4·05	4·13	4·10

Der Körper erweicht bei etwa 165° und schmilzt bei 174 bis 175°.

Methylisatinsaures Barium.

Eine kochende wässerige Lösung von Methylisatin wird mit der äquimolekularen Menge Barythydrat versetzt. Die heiß filtrierte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten prächtige, glänzende, zu Büscheln angeordnete Nadeln von intensiv gelber Farbe ab. Das vakuumtrockene Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche es bei 125° abgibt. Das wasserfreie Salz besitzt eine orangegelbe Farbe.

I. 1·0526 *g* vakuumtrockener Substanz gaben beim Trocknen bei 125° 0·0733 *g* H_2O ab.
II. 1·9539 *g* verloren 0·1342 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_8O_3N)_2.Ba+2H_2O$
	I	II	
H_2O	6·96	6·86	6·78

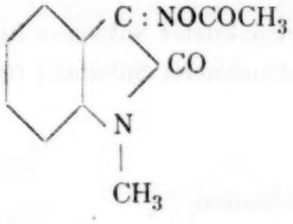
0·8233 *g* des getrockneten Salzes lieferten 0·3886 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_8O_3N)_2Ba$
Ba.....	27·78	27·84

In kaltem Wasser ist das Bariumsalz ziemlich schwer löslich.

Acetyl-1-Methylisatoxim.



Das Oxim des 1-Methylisatins wurde aus dem Bariumsalz der 1-Methylisatinsäure durch Einwirkung der äquimolekularen Menge Hydroxylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung erhalten. Das Gemisch scheidet beim Erwärmen das Oxim als lockere

krystallinische Masse ab. Sie wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 189 bis 192°; doch erweicht die Substanz schon einige Grade unterhalb der Schmelztemperatur. Colman[1] gibt an, daß die Substanz bei 170° erweicht und bei 180 bis 183° schmilzt.

Die Acetylierung wurde in der gleichen Weise vorgenommen wie beim Isatoxim. Das Acetylprodukt bildet kurze Säulchen von dunkelgelber Farbe.

I. 0·1987 *g* vakuumtrockener Substanz lieferten 0·4430 *g* CO_2 und 0·0800 *g* H_2O.
II. 0·1823 *g* lieferten 0·4046 *g* CO_2 und 0·0737 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$
	I	II	
C	60·80	60·53	60·50
H	4·50	4·52	4·62

Die Substanz erweicht bei ungefähr 135° und schmilzt bei 154 bis 155°.

1-Methyl-5-Bromisatinsaures Barium.

Dieses Salz wird aus dem 1-Methyl-5-Bromisatin[2] in der gleichen Weise dargestellt wie das 1-methylisatinsaure Barium aus dem 1-Methylisatin. Nach den Analysen enthält es gleichfalls 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 125° noch nicht entweichen.

I. 0·6106 *g* bei 125° getrockneter Substanz lieferten 0·2092 *g* $BaSO_4$.
II. 0·7157 *g* bei 125° getrockneter Substanz lieferten 0·2479 *g* $BaSO_4$.

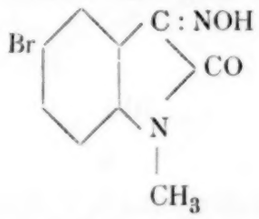
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_7O_3NBr)_2Ba+2H_2O$
	I	II	
Ba	20·16	20·39	19·98

[1] Annalen, *248*, 116.
[2] M. Kohn und A. Ostersetzer, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 790.

In Wasser ist dieses Bariumsalz auch bei Siedehitze sehr schwer löslich.

Oxim des 1-Methyl-5-Bromisatins.



Die Darstellung ist analog wie beim Isatoxim.

Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und für die Analysen bei 125° getrocknet.

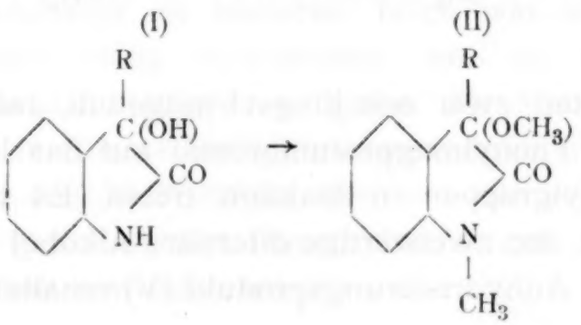
I. 0·2391 *g* lieferten 0·3737 *g* CO_2 und 0·0578 *g* H_2O.
II. 0·2532 *g* lieferten 0·3958 *g* CO_2 und 0·0617 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_7O_2N_2Br$
	I	II	
C	42·62	42·63	42·33
H	2·70	2·72	2·77

Das 1-Methyl-5-Bromisatoxim bräunt sich beim Erhitzen in der Kapillare bei etwa 205°, erweicht um 215° und schmilzt unscharf um 228°. Charakteristisch für dieses Oxim ist das Kaliumsalz, welches in reinem Wasser löslich, hingegen in Kalilauge sehr schwer löslich ist.

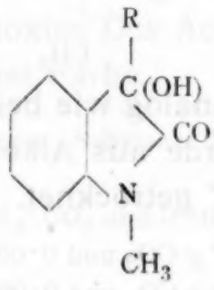
Wir hatten seinerzeit berichtet, daß die bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf das Isatin entstehenden Dioxindole (I) bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Kali zwei Methylgruppen fixieren, indem die Methyläther von Derivaten des 1-Methyldioxindols (II) entstehen.[1]



[1] M. Kohn und A. Ostersetzer, Monatshefte für Chemie, 1911, 906 f.

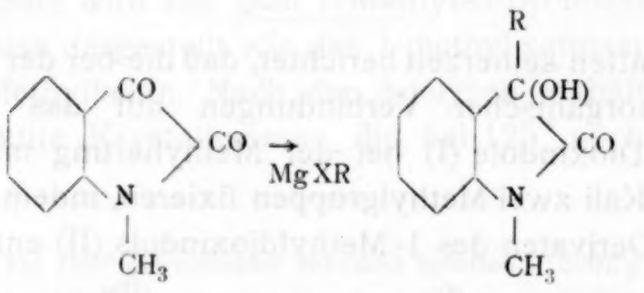
Dieser Nachweis war lediglich durch eine Reihe von Analysen erbracht worden. Es mußte uns demgemäß wünschenswert erscheinen, die Zwischenprodukte der genannten Methylierung, die in der 3-Stellung substituierten 1-Methyldioxindole (III), zu erhalten.

(III)



Es war von vornherein naheliegend, dieses Ziel durch Entmethylierung der Äther des Typus II zu erreichen. Leider scheiterten die Versuche an der Unbeständigkeit dieser Äther gegen Halogenwasserstoffsäuren. Es wurden nur harzige Produkte der Entmethylierung erhalten.

Einen zweiten Weg schien die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf das Methylisatin zu bieten:

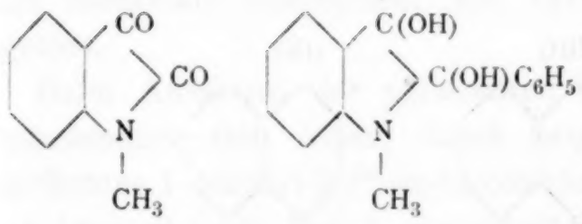


Wir hatten zwar erst jüngst[1] mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das 1-Methylisatin beide Carbonylgruppen in Reaktion treten. Es war allerdings damals nicht der zweiwertige ditertiäre Alkohol (IV), sondern lediglich sein Anhydrisierungsprodukt (V) erhalten worden:

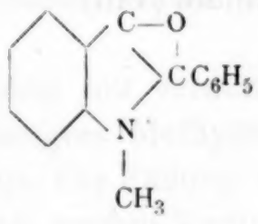
---

[1] M. Kohn und A. Ostersetzer, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 790.

(IV)



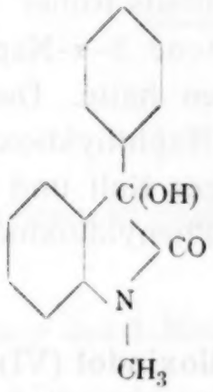
(V)



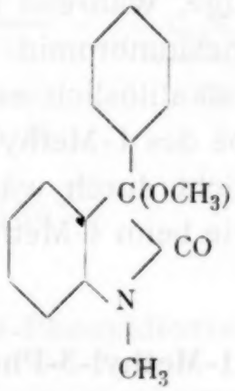
Aber es waren unsere Versuche derart ausgeführt worden, daß in die Lösung von $2^1/_2$ Molen Phenylmagnesiumbromid 1 Mol Methylisatin eingetragen wurde.

Wir konnten demgemäß noch immer hoffen, durch Vermeidung eines Überschusses an Phenylmagnesiumbromid das 1-Methyl-3-Phenyldioxindol (VI)

(VI)



(VII)

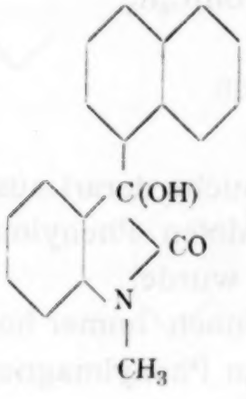


zu erhalten. Wir haben uns in dieser Erwartung nicht getäuscht. Als wir in eine benzolische Lösung von Methylisatin die äquimolekulare Menge ätherischer Phenylmagnesiumbromidlösung einlaufen ließen, gelang es uns, aus dem Reaktionsgemisch das 1-Methyl-3-Phenyldioxindol in mühevoller Arbeit und in schlechter Ausbeute zu isolieren. Doch war die gewonnene Substanzmenge völlig ausreichend, um sie mit Kali und Dimethylsulfat zu methylieren, wobei der Methyläther (VII) erhalten wurde. Dieses Methylierungsprodukt erwies sich als identisch mit dem Methyläther, der von uns seinerzeit durch Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat auf das 3-Phenyldioxindol[1] erhalten worden war.

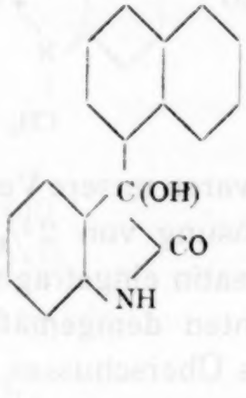
[1] M. Kohn und A. Ostersetzer, Monatshefte für Chemie, 1911, p. 909.

Bei der Einwirkung von α-Naphtylmagnesiumbromid auf das 1-Methylisatin wurde von uns das 1-Methyl-3-α-Naphtyldioxindol (VIII)

(VIII)



(IX)



in guter Ausbeute gewonnen. Dieses Naphtylderivat löst sich nicht in Kalilauge, während das bereits früher aus Isatin und α-Naphtylmagnesiumbromid erhaltene 3-α-Naphtyldioxindol[1] (IX) sich als alkalilöslich erwiesen hatte. Die alkoholische Hydroxylgruppe des 1-Methyl-3-α-Naphthyldioxindols ist demgemäß auch nicht durch wässeriges Kali und Dimethylsulfat methylierbar wie beim 1-Methyl-3-Phenyldioxindol.

1-Methyl-3-Phenyldioxindol (VI).

N-Methylisatin wird in Benzol gelöst und in die im Wasserbad erhitzte Lösung etwas mehr als die äquimolekulare Menge einer ätherischen Phenylmagnesiumbromidlösung einfließen gelassen. Die Reaktion ist keine besonders heftige. Das Gemisch, in welchem sich die Magnesiumdoppelverbindungen als braune, zähe Masse ausgeschieden haben, wird noch 15 Minuten im Wasserbad zum Sieden erhitzt. Man läßt erkalten und zersetzt mit wässeriger Chlorammonlösung, um das Magnesiumhydroxyd in Lösung zu bringen. Man trennt die obenauf schwimmende ätherisch-benzolische Schichte von der wässerigen, verjagt den Äther und das Benzol auf dem Wasserbad und unterwirft den Rückstand einer Wasserdampfdestillation,

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1910, 750 f.

um noch anhaftende Reste von Benzol sowie Diphenyl zu entfernen. Das harzige Produkt wird mit zehnprozentiger Kalilauge mehrmals ausgekocht. Ein beträchtlicher Anteil bleibt ungelöst.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt rohes, durch beigemengtes Methylisatin rotgefärbtes 1-Methyl-3-Phenyldioxindol aus. Die Fällung wird rasch krystallinisch. Durch wiederholtes, mit großen Verlusten verbundenes Umkrystallisieren aus siedendem Wasser erhält man weiße, blätterige Krystalle.

I. 0·1858 *g* vakuumtrockener Substanz lieferten 0·5107 *g* CO_2 und 0·0885 *g* H_2O.
II. 0·1784 *g* lieferten 0·4900 *g* CO_2 und 0·0840 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N$
	I	II	
C	74·96	74·91	75·27
H	5·32	5·26	5·49

Der Schmelzpunkt liegt bei 139°.

Methyläther des 1-Methyl-3-Phenyldioxindols (VII).

1-Methyl-3-Phenyldioxindol wird in zehnprozentiger Lauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt. Das zunächst harzig ausfallende Methylierungsprodukt erstarrt bald und kann durch Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol gereinigt werden! Die Bestimmung des Methyls am Sauerstoff ergab:

0·2593 *g* vakuumtrockener Substanz lieferten nach Zeisel 0·2120 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N$
CH_3 an O.....	5·21	5·93

Schmelzpunkt 82·5°; Mischschmelzpunkt mit dem durch Methylierung des 3-Phenyldioxindols erhältlichen Methylierungsprodukt 82°.

1-Methyl-3-α-Naphtyldioxindol (VIII).

In eine auf dem Wasserbad erhitzte benzolische Lösung von Methylisatin (1 Mol) wurde eine ätherische Lösung von α-Naphtylmagnesiumbromid ($1^1/_2$ Mol) einfließen gelassen. Die Reaktion ist eine ziemlich heftige. Die Doppelverbindung wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die ätherisch-benzolische Lösung mit Wasser gewaschen. Auf dem siedenden Wasserbad wurde der Äther und die Hauptmenge des Benzols abdestilliert, der Rückstand in überschüssige zehnprozentige Kalilauge eingetragen und das Gemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen, um die anhaftenden flüchtigen Beimengungen zu entfernen. Es verblieb ein harzig erstarrender Klumpen. Die Substanz wurde zunächst mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Ligroin ausgekocht und der ungelöste Anteil zweimal aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert.

I. 0·1797 *g* vakuumtrockener Substanz lieferten 0·5194 *g* CO_2 und 0·0819 *g* H_2O.

II. 0·2139 *g* Substanz lieferten 0·6200 *g* CO_2 und 0·0995 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{15}O_2N$
	I	II	
C	78·83	79·05	78·84
H	5·09	5·20	5·23

Der Naphtylkörper ist ein krystallinisches Pulver von lichtgraubrauner Farbe. Unter dem Mikroskop sieht man gut ausgebildete dicke Nadeln. Der Schmelzpunkt ist 152 bis 153°. Die Substanz ist auch in kochender Kalilauge unlöslich.

Das Verhalten des Trinitroanisols zu tertiären Basen

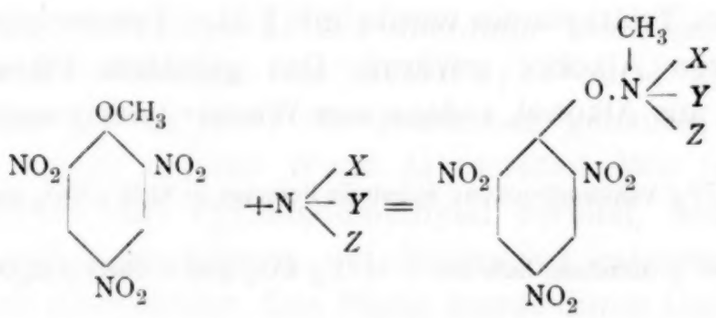
von

Moritz Kohn und **Fritz Grauer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

Von Salkowski[1] rührt die Beobachtung her, daß das Trinitroanisol mit Ammoniak sich zu Trinitranilin umsetzt. Wir haben gefunden, daß das Trinitroanisol an tertiäre Basen sich glatt addiert, indem die Pikrate der am Stickstoff methylierten quaternären Basen gebildet werden:



Aus Trinitroanisol und Trimethylamin wurde das Tetramethylammoniumpikrat, mit Triäthylamin das Methyltriäthylammoniumpikrat, mit Pyridin das Methylpyridiniumpikrat, mit Chinolin das Methylchinoliniumpikrat, mit Cinchonin das Methylcinchoninpikrat erhalten.

---

[1] Ann., 174, 259.

Tetramethylammoniumpikrat aus Trinitroanisol und Trimethylamin.

Eine 33prozentige Lösung des Trimethylamins in absolutem Alkohol wurde mit der äquimolekularen Menge Trinitroanisol über dem Drahtnetz erhitzt. Das gebildete Pikrat wurde zunächst aus Alkohol, sodann aus Wasser umkrystallisiert. Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·1988 *g* lieferten 0·2903 *g* CO_2 und 0·0813 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $N(CH_3)_4O.C_6H_2(NO_2)_3$
C	39·82	39·69
H.....	4·57	4·67

Zersetzungspunkt 318 bis 320° nach vorangegangener Bräunung. Lossen[1] gibt 312 bis 313° an.

Methyltriäthylammoniumpikrat aus Triäthylamin und Trinitroanisol.

1 Mol Triäthylamin wurde mit 1 Mol Trinitroanisol unter Zusatz von Alkohol erwärmt. Das gebildete Pikrat wurde zunächst aus Alkohol, sodann aus Wasser umkrystallisiert.

I. 0·1979 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3262 *g* CO_2 und 0·0978 *g* H_2O.

II. 0·1907 *g* Substanz lieferten 0·3172 *g* CO_2 und 0·0982 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $N(C_2H_5)_3CH_3.O.C_6H_2(NO_2)_3$
	I	II	
C	44·95	45·36	45·30
H	5·52	5·76	5·86

[1] Annalen, *181*, 374.

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 266°. Lossen[1] gibt 267 bis 268° an.

Methylpyridiniumpikrat aus Trinitroanisol und Pyridin.

Ein äquimolekulares Gemenge von Pyridin und Trinitroanisol setzt sich bei gewöhnlicher Temperatur um. Das Gemisch erstarrt nach Ablauf einiger Stunden zu einem kompakten Kuchen, der aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten sich als dunkelgelbes, bald krystallinisch erstarrendes Öl abscheidet. Aus der heiß gesättigten wässerigen Lösung krystallisiert das Pikrat in Form derber Spieße vom Schmelzpunkt 107 bis 110°.

I. 0·1993 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3277 *g* CO_2 und 0·0538 *g* H_2O.

II. 0·1937 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3207 *g* CO_2 und 0·0536 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_5NCH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$
	I	II	
C	44·84	45·15	44·68
H	3·01	3·09	3·13

Da der Schmelzpunkt des allerdings nicht analysierten Methylpyridiniumpikrates von Ostermayer[2] zu 34° angegeben wird, haben wir es nicht für überflüssig gehalten, das Salz auch auf einem anderen Wege darzustellen. Wir haben zu diesem Zweck uns Pyridinjodmethylat bereitet, dasselbe in Wasser gelöst, die Lösung mit Silberoxyd entjodet und mit Pikrinsäure neutralisiert. Das Pikrat wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol und aus Wasser gereinigt. Wir erhielten so eine Substanz vom Schmelzpunkt 105°. Ein Gemenge dieses Pikrates und des aus Trinitroanisol und Pyridin gewonnenen Pikrates zeigte den Mischschmelzpunkt 103 bis 105°.

---

[1] A. a. O.

[2] Berl. Ber., *18*, 592.

Methylchinoliniumpikrat aus Trinitroanisol und Chinolin.

Chinolin tritt mit Trinitroanisol bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Reaktion. Ein äquimolekulares Gemisch der beiden Stoffe erstarrt nach einiger Zeit zu einem kompakten Kuchen des Pikrates. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung zunächst aus Alkohol, hierauf aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 162 bis 164°.

I. 0·1926 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3671 *g* CO_2 und 0·0541 *g* H_2O.
II. 0·1945 *g* lieferten 0·3682 *g* CO_2 und 0·0568 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_7N(CH_3).O.C_6H_2(NO_2)_3$
	I	II	
C	51·98	51·63	51·57
H	3·14	3·26	3·25

Ein aus Chinolinjodmethylat durch Fällen mit Natriumpikratlösung und Umkrystallisieren aus Wasser bereitetes Vergleichspräparat zeigte den Schmelzpunkt 166°. Ein Gemisch des Pikrates aus Trinitroanisol und des aus dem Chinolinjodmethylat gewonnenen Pikrates schmolz bei 165°. La Coste[1] sowie Ostermayer[2] geben den Schmelzpunkt des Methylchinoliniumpikrates zu 164°, Decker[3] zu 169·5° an.

Methylcinchoninpikrat aus Cinchonin und Trinitroanisol.

Eine alkoholische Lösung der äquimolekularen Mengen von Cinchonin und Trinitroanisol erstarrt beim Erwärmen zu einem Brei des Pikrates. Dasselbe kann aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Beim Erkalten schießt es in wolligen Kryställchen an.

---

[1] Ber., *15*, 193.
[2] Ber., *18*, 594.
[3] Ber., *36*, 1213.

0·1898 *g* des vakuumtrockenen Salzes lieferten 0·4070 *g* CO_2 und 0·0829 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OCH_3.OC_6H_2(NO_2)_3$
C	58·45	58·05
H	4·88	5·07

Auch aus heißem Wasser läßt sich dieses Pikrat umkrystallisieren. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich.

0·1905 *g* des vakuumtrockenen, aus Wasser umkrystallisierten Salzes lieferten 0·4061 *g* CO_2 und 0·0875 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OCH_3OC_6H_2(NO_2)_3$
C	58·14	58·05
H	5·13	5·07

Die Substanz zersetzt sich unter Aufschäumen zwischen 239 bis 241°, nachdem schon vorher Bräunung eingetreten ist.

Die hier erwiesene Additionsfähigkeit des Trinitroanisols wird sich voraussichtlich zur Charakterisierung tertiärer Basen in vielen Fällen brauchbar erweisen. Dieses Verfahren gestattet die Darstellung der Pikrate der quaternären, am Stickstoff methylierten Basen auf direktem Wege, während man sonst bekanntlich genötigt ist, zu diesem Zwecke erst Jodmethyl oder Dimethylsulfat zu addieren.

Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung.

I. Mitteilung:

Die bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedenen Nickeleisenlegierungen

von

R. Kremann, C. Th. Suchy und **R. Maas.**

(Mit 6 Tafeln und 5 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

Ausgeführt mit Hilfe einer Subvention aus dem Scholzlegat der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien.

Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1913.

Allgemeine theoretische Einleitung.

Die Abscheidung eines Metalles durch den elektrischen Strom aus der wässerigen Lösung eines seiner Salze erfolgt bekanntlich dann, wenn sein Kathodenpotential nur wenig über das Eigenpotential des Metalls gegen den Elektrolyten gesteigert wird. Dies ist unter Anwendung der üblichen Badspannungen meistens realisiert.

Für den Verlauf der elektrolytischen Metallabscheidung aus wässeriger Lösung ist noch zu bedenken, daß als Kationen neben den Ionen der Metalle stets auch Wasserstoffionen vorhanden sind.

Ist der Lösungsdruck des Metalles P, der während der Elektrolyse an der Kathode herrschende osmotische Druck seiner Ionen p, die entsprechenden Werte für Wasserstoff P'

und p' und dessen Überspannung η_h, so ist, wenn die Kathode mit dem gedachten Metalle bedeckt ist, das für Wasserstoffentwicklung aus diesem Elektrolyten sich ergebende Potential ε_1,

$$\varepsilon_1 = \eta_h + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{P'}{p'} \qquad \ldots 1)$$

und das zur Metallabscheidung notwendige Potential

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \qquad \ldots 2)$$

so lange $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ ist, scheidet der Strom nur Metall ab, ist $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$ so erfolgen beide Vorgänge nebeneinander und wenn $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ ist, entwickelt der Strom aus einer Metallsalzlösung an der Kathode nur Wasserstoff. Stellen wir diese Überlegungen wie für Wasserstoff, für ein zweites in der Lösung befindliches Metall an:

Von vornherein werden wir sagen können, daß bei der Elektrolyse dasjenige Metall zuerst abgeschieden werden wird, für welches das Eigenpotential gegen die Metallsalzlösung niedriger ist, d. h. je elektronegativer es ist. So würde beispielsweise bei der Elektrolyse einer gemischten Zink-Kupfersulfatlösung zunächst Kupfer abgeschieden werden. Um beide Metalle gleichzeitig zur Abscheidung bringen zu können, müssen wir die Eigenpotentiale der beiden Metalle gegen die Lösung, die elektrolysiert werden soll, gleich machen. Das Potential eines Metalles ist nach Formel 2, da der Lösungsdruck P ein und desselben Metalles einen konstanten Wert aufweist, abhängig von dem osmotischen Druck, also der Konzentration der Ionen des Metalles in der Lösung. Machen wir bei einem edlen Metall, z. B. Kupfer, die Ionenkonzentration immer kleiner und kleiner, so rückt es in der Spannungsreihe immer mehr nach der elektropositiven Seite und nähert sich beispielsweise immer mehr dem Potentialsprung $Zn/ZnSO_4$.

Um die Konzentration der Ionen eines Metalles zu vermindern, ohne das Leitvermögen der Badflüssigkeit allzu stark herabzumindern und andrerseits für rasche Nachlieferung der abgeschiedenen Ionen zu sorgen, bedienen wir uns des Zusatzes

von solchen Salzen, deren Ionen mit den betrachteten Metallionen komplexe Ionen bilden, die also die Konzentration der einfachen Ionen des Metallsalzes stark herabdrücken. Beispielsweise drückt bekanntermaßen ein Zusatz von Cyankalium das Potential $Cu/CuSo_4$ so stark herab, daß der ursprüngliche Potentialunterschied von $Cu/CuSO_4$ gegenüber $Zn/ZnSO_4$ von rund 1 Volt schließlich bis auf etwa 0·06 Volt herabgeht. Es bildet sich das komplexe Ion $CuCy_2''$, das nur minimal nach $CuCy_2'' \rightleftarrows Cu'' + 2Cy'$ zerfallen ist. Auch Zink bildet bekanntlich Komplexionen mit KCy, die aber nach $ZnCy_4'' \rightarrow Zn'' + 4Cy'$ weitergehend zerfallen sein müssen. Denn es müssen in letzterem Falle mehr Zinkionen in Lösung sein als Kupferionen, weil das Zinkpotential in weit geringerem Maße nach links verschoben erscheint als das Kupferpotential, wodurch man eben den Potentialunterschied beider Metalle bis auf ein Minimum aufheben kann. Doch beherrscht die Formel 2) des Gleichgewichtspotentials nicht erschöpfend den Vorgang der Metallabscheidung. Es ist für die Abscheidung noch ein der Überspannung des Wassers analoges Moment zu berücksichtigen, so daß Formel 2) übergeht in:

$$\varepsilon_3 = \eta_\mu + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \quad \ldots 3)^1$$

Hier ist η_μ in ähnlicher Weise wie η_h in Formel 1) sehr abhängig von der Stromdichte und Temperatur. Ferner kann η_μ durch fremde Metalle sehr stark verändert werden. Ist z. B. Zinksulfat in einer $NiSO_4$-Lösung, so wirkt Ni sehr stark depolarisierend auf Zn. Es entsteht eine Nickelzinklegierung. An dieser ist aber η_{Ni} so groß, daß bei etwas höherer Stromdichte fast nur noch Zink abgeschieden wird.[2]

In diesem Moment müssen wir u. a. aber auch den Grund sehen, warum beispielsweise aus einer Lösung in der die

---

[1] Die Kenntnis dieser Formel und ihrer Anwendung verdanke ich der liebenswürdigen brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. Foerster, Dresden. Für diese und andere Mitteilungen, die mancherlei Korrektur meiner Ansichten herbeiführten, möchte ich Herrn Prof. Foerster auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sagen. R. Kremann.

[2] Cf. Treadwell, Z. d. Elch., *17*, 883, 1911.

Ruhepotentiale von Zink und Kupfer nach dem oben erwähnten Prinzip praktisch gleich gemacht worden sind, kein Messing abgeschieden wird. Eine solche Messingabscheidung erfolgt aus einer Lösung in der die Ruhepotentiale von Kupfer und Zink um 0·4 Volt verschieden sind. Mit steigender Stromdichte vermindert sich dieser Unterschied und es tritt Messingabscheidung ein, sobald sie sich auf 0·2 Volt genähert haben.

Haben wir also die Aufgabe, zwei Metalle gleichzeitig mittels des elektrischen Stromes abzuscheiden, so haben wir

1. durch Wahl geeigneter, komplexionenbildender Zusätze solche Bedingungen herzustellen, damit die Einzelpotentiale der beiden Metalle sich einander nähern. Für diese Überlegungen ist stillschweigend vorausgesetzt worden, daß die Metalle als solche, also in einem Krystallkonglomerat nebeneinander abgeschieden werden. Man muß jedoch für die elektrolytische Abscheidung zweier und mehrerer Metalle

2. in Betracht ziehen, daß die Metalle in Form einer Legierung (festen Lösung) oder einer Verbindung eine geringere Lösungstension (P in Formel 2, p. 1758) haben als in reinem Zustande, d. h. sie erscheinen edler, in der Spannungsreihe nach rechts verschoben. Es kann also das edlere Metall, welches mit dem unedleren eine Legierung zu bilden vermag, dessen elektrolytische Abscheidung erleichtern, indem es also auf diese depolarisierend wirkt. Beispiele für diese Verhalten finden wir in der allbekannten Tatsache, daß es gelingt, unter Verwendung von Quecksilberkathoden Legierungen von Quecksilber mit den am äußersten linken Ende der Spannungsreihe stehenden Alkali- und Erdalkalimetallen abzuscheiden, ohne daß es anfänglich zur Abscheidung von Wasserstoff, der in der Spannungsreihe zwischen Eisen und Kupfer steht, kommt.

Hier bei Amalgambildung ist zu bedenken, daß die Bildung zunächst flüssiger und dann fester Lösungen dadurch erleichtert wird, daß die Diffusionsgeschwindigkeit abgeschiedener Metalle im bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Quecksilber eine größere ist, als in einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Metall.

Aus den zahlreichen grundlegenden Untersuchungen von Tammann und seinen Mitarbeitern geht hervor, daß die meisten

Metalle feste Lösungen zu bilden imstande sind, d. h. es kommt dem in einem zweiten Metall in festem Zustand gelösten Metall ein osmotischer Druck zu, analog wie ein solcher in einer wässerigen Lösung herrscht. Die Geschwindigkeit, mit der sich derartige feste Metallösungen bilden, ist bei gewöhnlichen Temperaturen und Drucken nur klein und erfolgt aus den festen Einzelmetallen unter diesen Bedingungen selbst in feinverteiltem Zustande mit nur minimaler Geschwindigkeit.

Bei der elektrolytischen Abscheidung zweier Metalle jedoch, gewissermaßen im »Status nascendi«, scheint die Bildungsgeschwindigkeit der festen Lösungen eine größere zu sein, ganz ähnlich wie ceteris paribus die Reduktionskraft des entstehenden Wasserstoffes eine größere ist, wie die des molekularen Wasserstoffes, auch wenn man von dem sekundären Einfluß der Überspannung absieht.

Hält man nun an dieser Annahme fest, so ist leicht einzusehen, daß bei der Abscheidung von Metallegierungen, falls also dem Gleichgewicht Bildung fester Lösungen, beziehungsweise einer Verbindung entspricht, die gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle durch den Strom in Form von festen Lösungen, beziehungsweise einer Verbindung theoretisch denkbar ist.

So entsteht nach Coehn[1] eine 2·1 bis 2·6% Mg enthaltende Nickelmagnesiumlegierung, wenn bei Gegenwart von Magnesiumsalzen aus einer Nickelsulfatlösung der Strom Nickel abscheidet, während ja reines Magnesium aus wässeriger Lösung elektrolytisch nicht niedergeschlagen wird.

3. Außer diesen beiden Momenten, die für die gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle von Bedeutung sind, ist noch eines zu bedenken. Einmal wird, wenn bei der Elektrolyse eines Gemisches der Salze zweier Metalle, besonders solcher, die in ihren Potentialen einander nahe stehen, nicht für stetige vollständige Durchmischung Sorge getragen wird, wie es bei der ruhenden Elektrolyse der Fall ist, sobald wie die Theorie es fordert, zunächst das edlere Metall an der Kathode niedergeschlagen ist, die Lösung in der unmittelbaren Nähe der Kathode an den Ionen des edleren Metalles verarmen und es

[1] Zeitschr. f. Elek., *8*, 593, 1912; cf. Siemens Zeitschr. anorg. Chem., *14*, 249.

kommt zur Abscheidung des zweiten Metalls, bis wieder genügende Ionen des edleren Metalles zugewandert sind. Hauptsächlich aber wird bei Metallen, deren Ruhepotentiale nicht allzunahe beieinander liegen, die gegenseitige Änderung von den Werten η_μ bei geeigneter Wahl der Stromdichte und Temperatur die elektrolytische Abscheidung von Legierungen erleichtern, beziehungsweise ermöglichen. Mit Einbeziehung der sub 2 genannten Bedingung ist die zuerst von Foerster[1] beobachtete Abscheidung von Eisen-Nickel- und Nickel-Kobaltlegierungen ein Beispiel für dieses Verhalten.

Während es den Bemühungen der Technik gelungen ist, Metallegierungen auf elektrolytischem Wege in ziemlich homogener Form in dünnen Schichten niederzuschlagen, ist die Abscheidung größerer Mengen bestimmt zusammengesetzter Legierungen aus gegebenen Lösungen sehr schwer tunlich. Sie kann offenbar nur dann eintreten, wenn das Abscheidungsverhältnis der Metalle dasselbe ist wie das Konzentrationsverhältnis der betreffenden Ionen in der Lösung. Diese Bedingung ist nur mit großer Mühe realisierbar.

Die elektrolytische Abscheidung von Legierungen ist für die Technik von hoher Bedeutung; unter anderem hat die elektrolytische Darstellung von Legierungen das Patent 377042 des Virginialaboratoriums 1907 und das englische Patent 19411 1906 von Cowper Cols zum Gegenstand. Baum (D. R. P. 201688, 1908) schlägt Platin-Nickellegierungen elektrolytisch nieder. Einen Umweg, die beiden Metalle Nickel und Kupfer in Form einer Legierung galvanisch zu gewinnen, schlägt das D. R. P. 185780, 1906 von Müller und Hille vor, indem die beiden Metalle in dünnen Schichten aufgeschlagen und durch Erhitzen auf Rotglut legiert werden. Nach dem englischen Patent O. Cowing werden die hauptsächlich aus Nickel und Kupfer bestehenden kanadensischen Nickelsteine in Form von Sulfat oder Chlorid in Lösung gebracht, mit metallischem Eisen das Kupfer gefällt und aus den entstehenden nickel- und eisenhaltigen Mutterlaugen elektrolytisch eine Eisen-Nickellösung

[2] Zeitschr. f. Elek., *4*, 162 und *17*, 1910; cf. Toepfer, ibid., *6*, 342, sowie Engemann, Dissertation Dresden 1911.

abgeschieden. Diese geht dann dem hüttenmännischen Betrieb zu. Gelänge es, direkt ein technisch reifes Nickeleisen zu erzielen, so läge die enorme technische Bedeutung eines solchen Verfahrens auf der Hand.

Diese Beispiele illustrieren genügend die Bedeutung der elektrolytischen Abscheidung von Legierungen für die Technik. Die theoretischen Schwierigkeiten, in größerem Maßstab, d. h. richtiger in erheblicher Dicke Legierungen in halbwegs homogener Form abzuscheiden, geht aus den Eingangsworten hervor. Eine Fülle von Momenten kann die Zusammensetzung und Struktur der kathodisch abgeschiedenen Produkte beeinflussen.

Es bietet sich nun die reizvolle Aufgabe, in einzelnen Fällen Zusammensetzung, Struktur und mechanische Eigenschaften, wie das elektromotorische Verhalten und andere Eigenschaften der kathodisch abgeschiedenen Legierungen in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen, wie Badzusammensetzung, Badspannung, beziehungsweise Stromdichte, Temperatur usw., zu untersuchen.

Es soll nun in einer Reihe von Mitteilungen über derartige Untersuchungen, die auszuführen nur mit Hilfe der dem einen von uns gütigst von der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien bewilligten Subvention aus den Mitteln des Scholzlegates möglich war, berichtet werden.

Die erste hier vorliegende Mitteilung bezieht sich auf die Untersuchung von unter verschiedenen Bedingungen bei Zimmertemperatur abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen.

Experimenteller Teil.

1. Versuche über die Herstellung von Nickel-Eisenlegierungen aus gemischten Ferri-Nickelsalzlösungen.

Nachdem bekanntermaßen Ferrisalzlösungen durch den elektrischen Strom zu Ferrosalzlösungen reduziert werden, ist die Abscheidung von metallischem Eisen aus Ferrisalzlösung nur in ganz untergeordnetem Maße, und zwar dies auf Kosten des durch den Strom zu Ferroion reduzierten Ferriions denk-

bar. Es war jedoch zu erwarten, daß aus gemischten Ferri-Nickelsalzlösungen die kathodische Metallabscheidung gesteigert würde, indem das sich abscheidende Nickel, das mit Eisen bekanntlich feste Lösungen bildet, auf die Eisenabscheidung depolarisierend wirkt, wie in der Einleitung sub 2 ausgeführt wurde.

Wir haben daher Versuche angestellt, einmal über die Menge der Eisenabscheidung bei der Elektrolyse von einer 0·5molaren Ferrisulfatlösung unter bestimmten Bedingungen, zum zweiten den Versuch unter sonst gleichen Bedingungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nickelsulfat in der Lösung.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Als Badgefäß diente ein rechtwinkelig-prismatischer Trog von 18 *cm* Länge, 8 *cm* Breite und 9 *cm* Höhe. Als Anode diente eine Kohlenelektrode, als Kathode eine graphitierte Eisenelektrode. Die Elektroden waren, um die Elektrodengase auffangen zu können, mit weiten Glasröhren überstülpt, deren Verjüngung in graduierte, mit Wasser gefüllte Röhren tauchten. Die kathodische Stromdichte d_k betrug stets 1 Ampere. In den Stromkreis war

Tabelle

Zusammensetzung der Lösung in Mol *i*-Liter		Abscheidung im Kupfervoltameter	Durchgegangene Amperestunden	Menge der kathodischen Abscheidung	Die kathodische Abscheidung enthält laut Analyse		Reduzierte Menge Fe in Grammatomen	Abgeschiedener Wasserstoff 0°/760 *mm*
Ferriammonsulfat	$NiSO_4$				Gramm Fe	Gramm Ni		
0·45	0·6	1·861	1·569	0·200	0·105*	0·0922	0·0101	130 *cm*
0·5	0·0	4·584	3·87	0·107	0·107	—	0·0380	960 *cm*

* Die Analyse ergab 0·150 *g* Fe_2O_3, was 0·105 *g* Fe entspricht.

zur Bestimmung der durchgegangenen Strommenge ein Kupfervoltameter eingeschaltet. Die erhaltenen Versuchsresultate gibt die folgende Tabelle 1 wieder.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß es gelingt, aus Ferrisalzlösung unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen geringe Mengen von Eisen, beziehungsweise eine Eisennickellegierung abzuscheiden. Allein die Stromausbeute beträgt bei reinem Eisen nur 3·9%, wenn man annimmt, daß Fe‴-Ion direkt zur Abscheidung kommt. Nimmt man an, daß erst zu Ferroion reduziertes Ferriion zur Abscheidung kommt, vermindert sich die Ausbeute auf 2·6%. Die nutzlose Stromarbeit bezieht sich auf Reduktion anodisch oder durch Luftsauerstoff während des Versuches reoxydiertes Ferroion.

Beachtenswert ist, daß bei der Elektrolyse von $NiSO_4$ und ferroionhaltigen Lösungen die Stromausbeute der Metallabscheidung an der Kathode fast fünffach so groß ist, als bei Verwendung einer reinen Eisensalzlösung. Die oben ausgesprochene Vermutung, daß infolge der gegenseitigen depolarisierenden Wirkung bei der Abscheidung zweier Metalle, die

I.

Verbrauchte Amperestunden zur				Verbrauchte Amperestunden in % zur			
Reduktion von Fe‴ zu Fe‥	Wasserstoffabscheidung	Metallabscheidung	nutzlos	Reduktion von Fe‴ zu Fe‥	Wasserstoffabscheidung	Metallabscheidung	nutzlos
0·271	0·314	0·19 (0·24)**	0·794 (0·744)**	17·5	20·0	11·9 (15)**	50·7 (47·5)**
1·02	2·32	0·10 · (0·15)**	0·43 (0·38)**	26·4	59·9	2·6 (3·9)**	11·1 (9·8)**

** Die in Klammer gesetzten Zahlen beziehen sich auf die Annahme, daß Fe direkt als dreiwertiges Eisen zur Abscheidung kommt, die übrigen auf die Annahme, daß erst das zu Fe‥ reduzierte Fe‴ zur Abscheidung kommt.

feste Lösungen bilden, die Metallabscheidung begünstigt wird, erscheint also bestätigt. Hingegen nimmt der nutzlose Stromverbrauch gegenüber dem Versuch mit reinem Ferriammonsulfat ganz enorm zu. Diese Erscheinung wiederum möchten wir auf die bekannte Sauerstoff übertragende katalytische Wirkung des in der Lösung befindlichen Nickelsalzes zurückführen, das die anodische Oxydation und die Oxydation durch Luftsauerstoff des durch den Strom reduzierten Ferriions beträchtlich beschleunigt.

Über die beachtenswerte Tatsache, daß bei den Versuchen, die mit gemischten Ferri-Nickelsulfatlösungen angestellt wurden, zirka 3 Stunden nach dem Beginn des Versuches stets reproduzierbare periodische Stromschwankungsänderungen von 0·3 bis 0 Ampere eintraten, während bei den Versuchen, die Ferriammonsulfat allein, beziehungsweise (wie eigens ceteris paribus angestellte Versuche ergaben) Nickelsulfat allein enthielten, solche Erscheinungen niemals zu beobachten waren, haben wir bereits an anderer Stelle berichtet.[1] Wir können uns also in diesem Punkte ganz kurz fassen und auf die betreffende Abhandlung hinweisen.

Wenngleich die Versuche über die Elektrolyse von gleichzeitig Ferrisulfat und Nickelsulfat enthaltenden Lösungen theoretisch ein ganz interessantes Ergebnis gezeitigt haben, so kann ihnen ein praktisches Interesse zur Darstellung von Eisen-Nickellegierungen nicht zugesprochen werden.

Zu deren Herstellung verbleibt als einzig gangbarer Weg die Elektrolyse von Nickelsulfat-Ferrosalzlösung.

2. Die Abscheidung von Eisen-Nickellegierungen aus gemischten neutralen Nickelsulfat-Ferrosalzlösungen ohne Zusätze.

Die Versuchsanordnung war prinzipiell die gleiche, wie sie bereits auf p. 1763 ff. beschrieben wurde. Die übrigen Versuchsbedingungen gibt die folgende Tabelle II wieder.

[1] Vgl. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, März 1913.

Es kam uns darauf an, bei relativ niedrigen Stromdichten arbeitend, das Verhältnis von $\frac{Ni}{Fe}$ in den kathodisch abgeschiedenen Legierungen in Abhängigkeit von der Badzusammensetzung, d. h. das Verhältnis $\frac{NiSO_4}{Fe_2SO_4}$ in der Lösung kennen zu lernen.

Bekanntlich hat außer Foerster[1] H. W. Toepfer Nickel-Eisenlegierungen bereits erzeugt und für bestimmten Prozent-

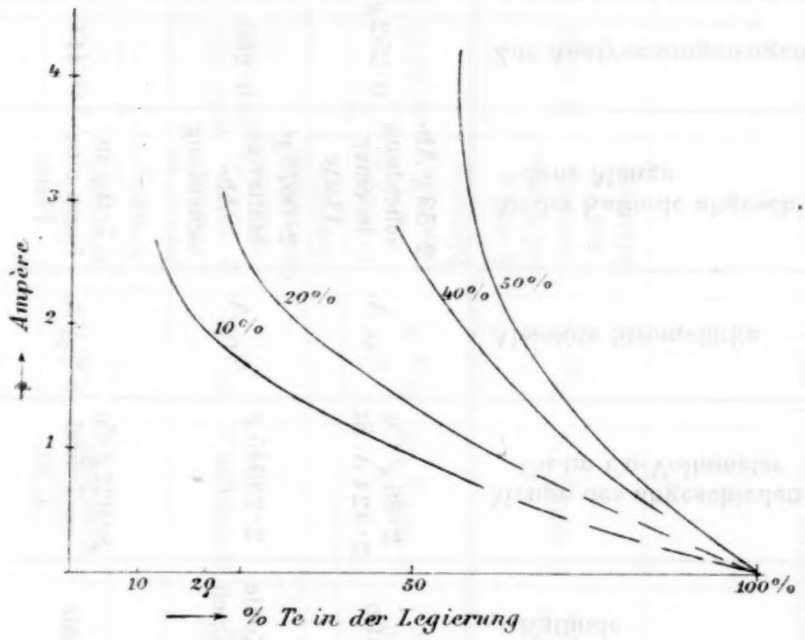


Fig. 1.

gehalt der Lösung an $FeSO_4$ die Abhängigkeit des Eisengehaltes der Legierung von der verwendeten Stromstärke mitgeteilt. Die von Toepfer beobachteten Versuchsdaten sind in nachstehender Fig. 1 ersichtlich. Man sieht aus den Toepferschen Kurven, daß sich um so mehr von Eisen, dem Metall mit der höheren Zersetzungsspannung, abscheidet, im Verhältnis zu Nickel, je geringer die Stromstärke, also auch die Badspannung ist. Es verlaufen die diesbezüglichen Kurven so, als ob sie sich alle bei 0 Ampere und 100% Fe treffen würden, als ob bei geringen Stromstärken von etwa $^3/_{10}$ Ampere und

[1] Dissertation Breslau, 1912.

Tabelle II.

Nr.	Badzusammensetzung: Fe_2SO_4 Mol i. Liter	Badzusammensetzung: $NiSO_4$ Mol i. Liter	Verhältnis von $\frac{NiSO_4}{Fe_2SO_4}$	Bemerkungen über die Anode	Bemerkungen über die Kathode	Menge des abgeschiedenen Cu im Cu-Voltameter	Absolute Stromstärke	An der Kathode abgeschiedene Menge	Zur Analyse eingewogen	Bei Analyse gefunden: Fe_2O_3	Bei Analyse gefunden: Fe	Bei Analyse gefunden: Ni	Verhältnis $\frac{Ni}{Fe}$ im Kathodenprodukt
6	0·688	0·10	0·146	Eisenanode	Platin	2·86 *g* Cu = 2·424 A. St.	$^3/_{10}$ A.	2·53 *g* Abscheidung in einer Platte	0·252 *g*	*a)* 0·335 *b)* 0·334	0·2345	0·017	0·073
11	0·611	0·20	0·327	Eisenanode, Abnahme derselben 2·20 *g*	$^1/_2$ Kohle $^1/_2$ Eisen	2·23945 *g* Cu	$^3/_{10}$ A.	2·0675 *g* blätterige Abscheidung	0·200	0·255	0·1785	0·021	0·118
7	0·503	0·34	0·676	Eisenanode, Abnahme während des Versuches 9·950 *g*	Kohle	8·922 *g* Cu = 7·566 A. St.	$^3/_{10}$ A.	7·9 *g* in Form einer Platte	0·411	0·443	0·3601	0·0505	0·140

17	0·503	0·34	0·676	Eisenanode, Abnahme 5·602 *g*	Kohle	6·177 *g* Cu	$^1/_{10}$ A.	4·7705 *g*	0·500	0·627	0·4389	0·0615	0·142
14	0·503	0·34	0·676	Nickel-anode	Kohle	nicht gewogen	$^3/_{10}$ A.	nicht gewogen	1·1757	0·1945	0·1229	0·0515	0·396
8	0·503	0·34	0·676	Eisenanode, Abnahme 5·7325 *g* Fe	graphit. Eisen	6·699 *g* Cu	$^3/_{10}$ A.	6·635 *g* teils *a)* in Platten, 2·1925 *g*, teils *b)* baumartige Gebilde	*a)* 0·524 *b)* 0·610	0·631 0·079	0·4417 0·0553	0·080 0·0055	0·181 0·0995
9	0·458	0·40	0·873	Anode Fe, Abnahme 2·2325 *g*	graphit. Eisen	3·394 *g* Cu	$^3/_{10}$ A.	1·9685 *g* Ab-scheidung blätterig	0·2515	0·3045	0·213	0·0375	0·176
10*	0·458	0·40	0·873	Anode Fe, Abnahme 5·9805 *g*	$^1/_2$ Kohle $^1/_2$ Eisen	6·666 *g* Cu	$^3/_{10}$ A.	5·651 *g*, auf Kohle haftend, auf Fe blätterig	0·3762	0·436	0·3052	0·071	0·23

*) Zur Analyse kam das auf Kohle niedergeschlagene Material, mit 10 Ko bezeichnet, während das auf Eisen niedergeschlagene Material als 10 E bezeichnet wurde.

nicht zu hohem Nickelgehalt der Lösung praktisch reines Eisen abgeschieden würde. Unsere Versuche, wie sie in

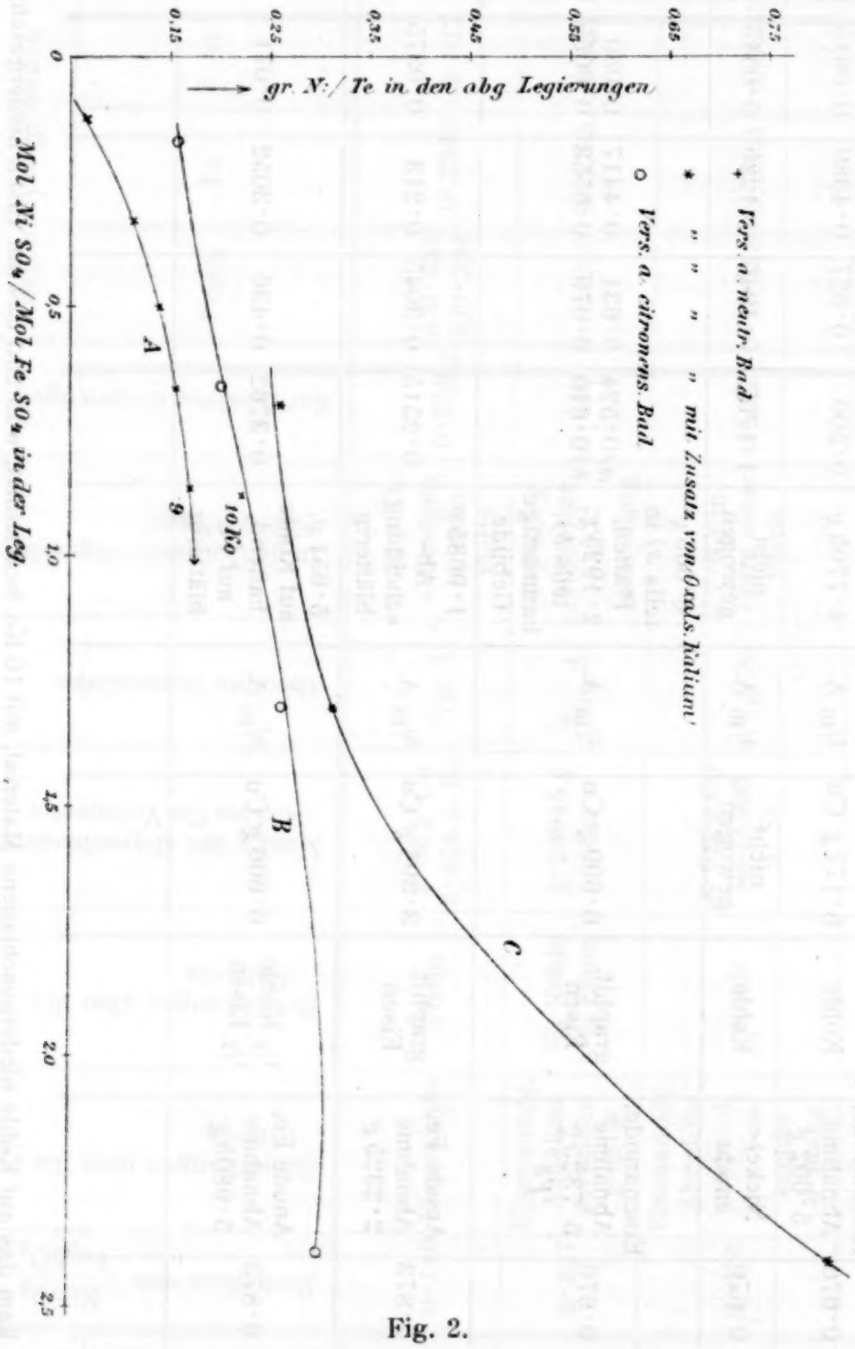


Fig. 2.

Tabelle II niedergelegt sind, und die mit einer absoluten Stromstärke von 0·3 Ampere,[1] bestätigen Danneel's[2] ausgesprochene

[1] Die eine Kathodenfläche betrug 0·33 dm^2, so daß die Stromdichte 1 Ampere (und bei Versuch 17 0·33 Ampere dm^2) betrug.

[2] Zeitschr. f. Elek., *6*, 342.

Vermutung, daß die Toepfer'schen Kurven, wenn sie überhaupt richtig sind, einen Wendepunkt zeigen müssen. Ich lasse nun unsere mit neutralen Ferro-Nickelsulfatbädern angestellten Versuche in tabellarischer Wiedergabe folgen (Tabelle II).

Bemerkt soll nur noch werden, daß die Kathode nur einseitig der Stromrichtung zugekehrt in Verwendung kam, indem die Rückseite der Kathode mit Paraffin an die Wand des Elektrolysentroges gekittet war. Die Kathoden bestanden meistens aus Kohle, seltener aus Eisen; die Anode stets aus Eisen. Das Verhältnis $\frac{\mathrm{NiSO\,Mol.}i.L}{\mathrm{FeSO\,Mol.}i.L}$ im Elektrolyten variierte zwischen 0·146 bis 0·873. Die absolute Stromstärke betrug meist $^3/_{10}$ Ampere und entsprach einer kathodischen Stromdichte von 1 Ampere. Stromquelle war eine Akkumulatorenbatterie von 12 Volt Klemmenspannung.

Man sieht aus diesen Versuchen folgendes:

1. Es werden Nickel-Eisenlegierungen abgeschieden, in denen das Verhältnis $\frac{\mathrm{Ni}}{\mathrm{Fe}}$ stets beträchtlich kleiner ist als in der Badflüssigkeit. Die Kurve *A* in Fig. 2 gibt eine graphische Darstellung dieser Verhältnisse. Bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen steigt das Verhältnis $\frac{\mathrm{Ni}}{\mathrm{Fe}}$ in der Legierung mit steigendem Verhältnis $\frac{\mathrm{NiSO_4.Mol.}i.L}{\mathrm{FeSO_4.Mol.}i.L}$ in der Badflüssigkeit allmählich an.

Die Zusammensetzung der Legierung ist auch abhängig von der Form der kathodischen Abscheidung. Man sieht dies beim Vergleich der Versuche 8, 7 und 17. Während bei normaler Abscheidung in Platten bei dieser Versuchsbedingung das Verhältnis $\frac{\mathrm{Ni}}{\mathrm{Fe}}$ in der Legierung 0·14 beträgt (Versuch 7 und 17), sieht man bei Versuch 8, wo neben plattenförmiger Abscheidung baumartige Gebilde zur Abscheidung gelangen, daß letztere nickelärmer sind als die plattenförmig abgeschiedenen Stellen. Der Mittelwert bei der Analyse führt dann zum

Normalwert $\left(\frac{0{\cdot}181+0{\cdot}995}{2}=0{\cdot}137\right)$. Der Grund, daß bei diesen Versuchen die Abscheidungsform eine andere war, liegt jedenfalls darin, daß als Kathodenmaterial graphitiertes Eisen verwendet wurde. Daß die Wahl des Kathodenmaterials auf die Art der Abscheidung von Einfluß ist sowie auch auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung, werden wir noch später sehen. Auch beim Vergleich von Versuch 9 und 10 sieht man deutlich, daß die Abscheidung auf Kohle einem nickelreicheren Material entspricht als die Abscheidung auf Eisen.

2. Die anodische Stromausbeute bei Verwendung einer Eisenanode ist eine recht befriedigende. (Bei einer kombinierten Eisen-Nickelelektrode geht vornehmlich Eisen in Lösung.)

3. Die kathodischen Stromausbeuten lassen gleichfalls nichts zu wünschen übrig.

4. Auffallend ist der bereits sub 1 erwähnte Einfluß des Kathodenmaterials. Während man bei Anwendung von den oben erwähnten Stromdichten auf Kohle schöne Überzüge einer homogenen Legierung erhält, die auf der Kohle glatt und fest haften, ist auf Eisen bei gleichen Versuchsbedingungen der Niederschlag unregelmäßig und blätterig. (Wie wir nun im folgenden ausführen werden, muß man, um auch auf Eisen glatte, halbwegs haftende Überzüge zu erzielen, die Stromdichte mindestens auf ein Drittel vermindern.)

5. Auf die Zusammensetzung der kathodisch abgeschiedenen Legierungen übt die Änderung der Stromdichte innerhalb geringer Intervalle kaum einen Einfluß aus (vgl. Versuch 7 und 17).

6. Verwendet man statt der Eisenanode, die den Badgehalt an Eisen zunächst praktisch konstant hält, beziehungsweise bei längerer Dauer steigert, eine Nickelanode, bei der das Gegenteil der Fall ist, erscheint die abgeschiedene Legierung nickelreicher (Versuch 14). Es spricht also die Zusammen-

[1] dessen Menge infolge ihrer Kleinheit in den Analysenresultaten nicht zum Ausdruck kommt.

Tabelle III.

Nr.	Badzusammensetzung: Fe_2SO_4 Mol. i. Liter	Badzusammensetzung: $NiSO_4$ Mol. i. Liter	Verhältnis von $\frac{NiSO_4}{Fe_2SO_4}$	Abnahme der Fe-Anode	Bemerkungen über die Kathode	Menge des abgeschiedenen Cu im Cu-Voltameter	Absolute Stromstärke	An der Kathode abgeschiedene Menge	Zur Analyse eingewogen	Bei Analyse gefunden: Fe_2O_3	Bei Analyse gefunden: Fe	Bei Analyse gefunden: Ni	Verhältnis $\frac{Ni}{Fe}$ im Kathodenprodukt
15 OK	0·503	0·340	0·676	6·9027	Fe	8·6995 *g* Cu	$^3/_{10}$ A.	6·3 *g*	0·5667	0·6405	0·4484	0·118	0·263
14 OK	0·360	0·473	1·31	6·401	$^1/_2$ Kohle $^1/_2$ Fe	7·292 *g* Cu	$^3/_{10}$ A.	5·2—6 *g*	0·562	0·6130	0·4291	0·1325	0·310
16 OK	0·272	0·660	2·43	7·550	Fe	7·887 *g* Cu	$^3/_{10}$ A.	pulverige Abscheidung	0·7586	0·885	0·4107	0·3483	0·847

setzung des kathodischen Niederschlages auf Konzentrationsänderungen im Bad sehr stark an.

7. Die abgeschiedenen Legierungen zeigen infolge geringer Mengen ausgeschiedenen Wasserstoffes[1] die für bei gewöhnlicher Temperatur galvanisch abgeschiedenes reines Eisen bekannte Wasserstoffsprödigkeit.

3. Der Einfluß konstanten Zusatzes von Kaliumoxalat.

Es wurden zu den Versuchen Lösungen verwendet, die neben Ferro- und Nickelsulfat in bestimmtem Verhältnis so viel Kaliumoxalat enthielten, so daß die Lösungen in bezug auf letztgenanntes Salz 0·0421 molar waren. Folgende Tabelle III gibt die Versuchsresultate wieder.

Man sieht aus den Versuchen, daß der Zusatz von Kaliumoxalat ceteris paribus das Verhältnis von Nickel zu Eisen in dem kathodisch abgeschiedenen Material zugunsten von Nickel verschiebt. Man sieht das ganz deutlich aus der Kurve *C* der Fig. 2, die durch Verbindung der aus dieser Tabelle entnommenen Punkte erhalten wurde. Diese Erscheinung ist auffällig, indem die komplexen Ionen des Nickels mit C_2O_4'' nach Messungen von J. Früh stärker komplex sind, als die des Eisens mit C_2O_4''.

4. Versuche für Herstellung dünner Nickel-Eisenüberzüge aus Eisenblechen.

Weitere Versuche erstreckten sich darauf, Eisenbleche mit festhaftenden Überzügen von Eisen-Nickellegierungen zu überziehen. Unter den von uns früher eingehaltenen Bedingungen hatten wir die Beobachtung gemacht, daß sich während der Elektrolyse ein graugrüner Schlamm in der Nähe der Kathode bildete, der zum Teil die Ursache der Brüchigkeit des Kathodenniederschlages war, wenn man versuchte, denselben in größerer Dicke herzustellen. Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

Eingewogen	Fe_2O_3	Fe	Ni	OH	Molekulares Verhältnis Ni : Fe : OH
0·0561	0·290	0·0203	0·010	0·0258	1 : 2·1 : 8·9

Ungefähr läßt sich aus der annähernden empirischen Formel $NiFe_2(OH)_9 = Ni(OH)_2 . 2Fe(OH)_3 . H_2O$ die Zusammensetzung des vorerwähnten grauen Schlammes ersehen, wobei wir natürlich nicht behaupten möchten, daß sich eine chemische Verbindung obiger Zusammensetzung gebildet hat, sondern daß es sich wahrscheinlich um ein wasserhaltiges Gemisch der Hydroxyde von Nickel und von zwei- und dreiwertigem Eisen handelt. Da sich dieser Schlamm aber meist erst nach einiger Zeit der Elektrolyse bildet, kommt für die Versuche, dünne, haftende Nickel-Eisenlegierungen auf Eisenblech herzustellen, diese unangenehme Begleiterscheinung weniger in Betracht.

Hingegen war es nach früher Gesagtem notwendig, niedrigere Stromdichten einzuhalten. Ferner empfahl es sich außerdem, die Eisenkathoden vorher galvanisch mit dünnen Kupferhäutchen zu überziehen. Während früher der Abstand zwischen Kathode und Anode zirka 16 *cm* betrug, war er bei diesen Versuchen meist nur 8 *cm*.

Die im nachfolgenden angeführte Tabelle IV gibt die Bedingungen der Versuche wieder, die angestellt wurden, um auf Eisenplatten festhaftende Überzüge von Nickel-Eisenlegierungen herzustellen.

Wie man aus den Versuchen der Tabelle IV sieht, gelingt es in vereinzelten Fällen, Eisenbleche galvanisch mit Nickel-Eisenlegierungen zu überziehen, und zwar wirkt eine Verkupferung oder Verzinnung für die Haftung der galvanischen Nickel-Eisenüberzüge einer Eisenplatte besser als eine Verzinkung. Die zwecks Luftabschlusses versuchte Überschichtung der Badflüssigkeit mit Öl hat uns keine besonderen Vorteile gebracht.

Doch ist die Haftbarkeit nur ein schwer reproduzierbares Resultat und von Zufälligkeiten abhängig, deren Zusammen-

Tabelle IV.

Verschiedene Versuche, betreffend die Haftung der Nickel-Eisenüberzüge.

Zusammensetzung des Bades: 0·503 Mol $FeSO_4$, 0·34 Mol $NiSO_4$ im Liter.

Nr.	Bemerkung über die Versuchsanordnung	Anode	Kathode	Stromstärke	Zur Analyse eingewogen von der Vorderseite der Abscheidung in Gramm				Die Abscheidung ist so festhaftend, daß die Analyse unmöglich	
					FeO	Fe	Ni	Ni/Fe		Bemerkung
M_1	Kathode gegen die Anode um deren Länge parallel verschoben, so daß die Kathode ganz unten im Bad, die Anode oben im Bad sich befindet. Anode | Kathode (etwa vorstehende Anordnung)	Eisenblech im Diaphragma	verkupfertes Eisenblech $^1/_2$ cm^2	$^1/_{10}$ A.						

M_2	Anode und Kathode gleicher Größe gegenüberstehend	Eisenblech im Diaphragma	verkupfertes Eisenblech $^1/_2$ cm^2	$^1/_{10}$ A.	0·0893	0·1165	0·08155	0·0078	0·098	blätterige Abscheidung
M_3	Anode und Kathode gleicher Größe gegenüberstehend, mit Ölüberschichtung	Eisenblech im Diaphragma	verzinktes Eisenblech $^1/_2$ cm^2	$^1/_{10}$ A.	0·1038	0·1290	0·0903	0·0135	0·149	blätterige Abscheidung
M_4	Wie Versuch 2, ohne Ölüberschichtung	Eisenblech im Diaphragma	verzinntes Eisenblech $^1/_2$ cm^2	$^1/_{20}$ A.	0·1763	0·2197	0·1538	0·023	0·149	ablösbare Platten
M_5	Wie Versuch 4	Eisenblech im Diaphragma	verzinntes Eisenblech 1 cm^2	$^1/_{10}$ A.	Festhaftende biegsame Platte, Analyse daher nicht ausgeführt					

hang mit der Erscheinung bisher noch nicht erkannt werden konnte. Auch ist die Haftbarkeit, wenn sie beobachtet wurde, keine solche, daß sie stärkeren und länger dauernden Beanspruchungen Stand hielte, so daß diesen Versuchen eine allgemeine Bedeutung nicht zukommt.

Im allgemeinen sieht man, daß die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungen mit den früher mitgeteilten Versuchen (cf. Tabelle II, Versuch 7 und 17, dem gleiche Badzeit entspricht) übereinstimmt. Beachtenswert ist hierbei, daß ein Unterschied gegen früher darin gelegen war, daß die Kathode beiderseitig beansprucht wurde, die Stromdichte also geringer ist.

Eigens zu dem Zweck, den Unterschied der Zusammensetzung der Vor- und Rückseite der kathodisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen kennen zu lernen, angestellte Versuche, die in Tabelle V mitgeteilt sind, ergaben, daß an der Rückseite der Kathode das Material stets nickelreicher ist, als an der Vorderseite. Dies erklärt sich damit, daß die Zuwanderung der Eisenionen an der der Stromrichtung abgekehrten Rückseite eine relativ geringere ist.

Läßt man die Kathode in der Stromrichtung rotieren, so erhält man auf beiden Seiten konform einen ungleichmäßigen Überzug, der deutlich das Auftreffen und die Verteilung der Stromlinien wiedergibt. Fig. 17 auf Taf. III gibt die eine Seite der so mit NiFe-Legierung überzogenen Kathode in natürlicher Größe wieder. Von beiden Rändern her verjüngt sich die überzogene Stelle nach der Mitte, so daß oben und unten halbmondförmige Stellen der unüberzogenen Cu-Grundfläche hervorsehen. Im Überzug wechseln graue (Fe-reichere) und silberweiße Streifen (Ni-reichere) ab, nur auf der linken Seite herrscht der graue gleichmäßige (Fe-reichere) Teil vor.

Die letzteren Versuche ergeben, daß man trotz ziemlich übereinstimmender Versuchsbedingungen ziemlich schwer zu identisch zusammengesetzten Nickel-Eisenlegierungen gelangt. Macht schon dieser Umstand die praktische Benutzbarkeit solcher Legierungen zweifelhaft, so sind noch weitere Momente zu beachten.

Tabelle V.

Versuche, betreffend den Unterschied der Zusammensetzung der Vorder- und Rückseite der kathodischen Abscheidung bei Anwendung ruhender sowie rotierender Kathode.

Anode: Eisen $^1/_2$ *dm*².
Kathode: verkupfertes Eisen $^1/_2$ *dm*².
Badzusammensetzung wie bei Tabelle IV.

	Stromstärke	Probeentnahme von der	Eingewogen	Gefunden			$\frac{Ni}{Fe}$ in der Legierung
				Fe_2O_3	Fe	Ni	Verhältnis
Ruhende, beiderseitig beanspruchte Kathode	$^2/_{10}$ A.	Vorderseite	0·1668	0·1968	0·1377	0·029	0·220
	$^2/_{10}$ A.	Rückseite	0·0617	0·0819	0·05734	0·0145	0·253
	$^{1·5}/_{10}$ A.	Vorderseite	0·178	0·1416	0·0992	0·0181	0·183
	$^{1·5}/_{10}$ A.	Rückseite	0·0482	0·0505	0·03535	0·0132	0·373
Rotierende Kathode	$^{1·5}/_{10}$ A.	—	0·0303	0·0422	0·0295	0·0007	0·237

1. Macht die erwähnte Schlammbildung in neutraler Lösung Schwierigkeiten, die Legierungen in größerem Maßstab herzustellen.

2. Macht der Wasserstoffgehalt diese Legierungen brüchig und spröde.

3. Bei Anwendung dünner Überzüge ist die verschiedene Ausdehnung von Seele und Überzug ein Grund, daß die Überzüge nur in seltenen Fällen festhaften.

5. Versuche in schwefelsaurer Lösung.

Um die Schlammbildung zu vermeiden, haben wir Versuche darüber angestellt, wie Zusätze von Schwefelsäure auf die Abscheidung von Nickel-Eisenlegierungen wirken. Bei schwächeren

Schwefelsäurekonzentrationen ist die Schlammbildung nicht vollständig zu vermeiden. Bei stärkerer Konzentration nimmt die Stromausbeute an der Kathode stark ab, so daß bei einer 0·2 n. Schwefelsäure die Metallabscheidung überhaupt aufhört. Beachtenswert ist bei diesen Versuchen, die aus nachfolgender Tabelle VI ersichtliche und in Fig. 3 graphisch veranschaulichte Tatsache, daß mit steigendem Schwefelsäuregehalt der Nickelgehalt der Legierung zuerst zu-, dann aber wieder abnimmt, um unter den Wert zu sinken, der der Abscheidung aus der neutralen Lösung entspricht.

Tabelle VI.

Lösungen mit konstantem Gehalt an $\frac{NiSO_4}{FeSO_4} = \frac{0{\cdot}34}{0{\cdot}503} = 0{\cdot}674$ und variierender Schwefelsäurekonzentration.

Stromdichte: $^1/_{10}$ Ampere.
Kathode: verkupfertes Eisen.
Anode: Fe.

Normalität der H_2SO_4	eingewogen	Fe_2O_3	Fe	Ni	$\frac{Ni}{Fe}$
0·000	laut Versuch 7 und 17 der Tabelle II =				0·140
0·014	0·107	0·127	0·0888	0·018	0·205
0·020	0·1053	0·1356	0·0949	0·015	0·158
0·041	0·1523	0·2035	0·1425	0·011	0·077
0·200	Keine Abscheidung an der Kathode, sondern nur Gasentwicklung				

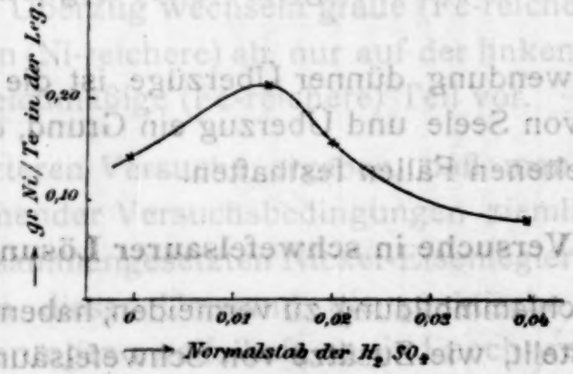


Fig. 3.

6. Versuche in zitronensaurer Lösung.

Im nachfolgenden haben wir nun versucht, Eisen-Nickellegierungen aus vorgenannten Salzlösungen unter gleichzeitigem Zusatz von Zitronensäure herzustellen. Dieser Zusatz sollte in zweierlei Richtungen wirken: 1. wie Schwefelsäure die erwähnte Schlammbildung zu verhindern, 2. die Eisen-Nickellegierungen kohlenstoffhaltig darzustellen, da es ja bekannt ist, daß das galvanisch aus Zitronensäure-Eisensalzlösungen ausgeschiedene Eisen kohlenstoffhaltig ist.

Es erhebt sich hierbei die Frage, in welcher Form der Kohlenstoff in den genannten elektrolytisch abgeschiedenen Legierungen enthalten ist, ob nur als solcher eingebettet in Form von Temperakohle oder in Form von Mischkrystallen als eine Martensitart (beziehungsweise als Zementit). Bevor wir auf diese nur metallographisch zu lösende Frage übergehen, seien zunächst die analytischen Daten über die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen kathodischen Abscheidungen mitgeteilt. Für die Wahl der Versuchsbedingungen waren vor allem folgende Momente zunächst von Bedeutung:

1. Wie bei annähernd konstant erhaltenem Zitronensäuregehalt des Bades das Verhältnis $\frac{Ni}{Fe}$ im Bad zu dem in den kathodisch abgeschiedenen Legierungen variiert.

2. Wie groß der Kohlenstoffgehalt der abgeschiedenen Legierung überhaupt ist und wie er vom Verhältnis $\frac{Fe}{Ni}$ im Bad einerseits, dem Zitronensäuregehalt im Bad andrerseits abhängt.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in allen übrigen Fällen, weshalb wir die Versuchsdaten ohne weitere Bemerkungen in Tabelle VII folgen lasse.

Bemerken möchten wir nur das eine: Nach den früheren Beobachtungen erwies sich Kohle als besonders geeignet, Eisen-Nickellegierungen in kompakter Form niederzuschlagen. Ich wählte deshalb Kohle als Kathodenmaterial. Die Niederschläge waren in Form von zirka 2 *mm* dicken Platten erhalten,

Tabelle

Stromstärke 0·3 Ampere. Stromdichte 0·1 Ampere.

Nr.	Mol Fe_2SO_4 im Liter	Mol $NiSO_4$ im Liter	$\frac{NiSO_4 \text{ Mol im Liter}}{Fe_2SO_4 \text{ Mol im Liter}}$	Zitronensäuretiter von 10 cm^3 Badflüssigkeit zu Anfang und nach je 24 Stunden in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung							Zur Analyse eingewogen	Fe_2O_3
				0	24	48	72	96	120	144		
				Stunden								
e	0·746	—	—	12·2	4·3	1·5[1]	4·1	1·0[2]	12·9	—	—	—
g	0·668	0·125	0·187	11·2	4·3	1·2	0·8[2]	10·3	—	—	0·523	0·638
a	0·503	0·340	0·676	10·2	2·1	0·7[2]	11·8	3·2	2·3	—	0·382	— 0·440
b	0·503	0·340	0·676	19·1	5·6	3·5	1·7[2]	11·4	6·8	—	0·5013	0·615
d	0·360	0·473	1·31	11·2	4·7	3·9	1·5[2]	5·3	2·4	1·3	0·385	0·4294
c	0·272	0·667	2·43	12·2	4·6	3·8	1·4[1]	6·2	3·2	1·7	0·8822	0·9596

[1] Zusatz von 2·5 *g* Zitronensäure zu dem 800 cm^3 betragenden Bade.

und zur Analyse nur obere Teile der Platte verwendet worden, so daß irgend eine Beeinflussung der Analysenresultate durch das Kathodenmaterial ausgeschlossen erscheint.

Aus diesen Versuchen gehen die folgenden bemerkenswerten Tatsachen hervor:

1. Die Zitronensäure wird während der Elektrolyse ziemlich verbraucht, d. h. zersetzt, was man an der Abnahme des Säuretiters sieht. Wir haben bei den verschiedenen Versuchen durch Zusätze von Zitronensäure in geeigneter Menge und entsprechenden Zeiten uns bemüht, bei den verschiedenen Versuchen ziemlich gleiche Bedingungen in bezug auf den Säuretiter zu schaffen. Ausgenommen scheint hiervon Versuch *b*, bei dem wir vergleichsweise einen erhöhten Zitronensäuregehalt von vornherein beabsichtigten.

VII.

Anode: Eisen. Kathode: Kohle.

Fe	Ni	Verhältnis $\frac{Ni}{Fe}$	Zur C-Bestimmung eingewogen	Gefundene CO_2	C	Zusammensetzung der Lösung in Prozenten			Summe
						Fe	Ni	C	
—	—	—	0·4375	0·0101	0·0031	—	—	0·69	—
			0·7245	0·0169	0·0051			0·71	
0·446	0·072	0·161	*a)* 0·3093	0·0079	0·0024	85·3	13·8	0·76	99·9
			b) 0·521	0·0122	0·0037			0·71	99·8
—	—	—	0·5855	0·0149	0·0045	80·6	18·3	0·77	99·7
0·308	0·070	0·227							
0·430	0·065	0·158	*a)* 0·747	0·0224	0·0068	85·8	11·0	0·91	99·7
			b) 0·663	0·0238	0·0072			1·09	99·9
0·3005	0·081	0·27	0·5865	0·0155	0·0047	77·9	21·0	0·80	99·7
0·6714	0·2045	0·306	*a)* 0·7955	0·0130	0·0040	76·1	23·2	0·50	99·8
			b) 0·6695	0·0111	0·0034			0·48	

[2] Zusatz von 5·0 *g* Zitronensäure zu dem 800 cm^3 betragenden Bade.

2. Mit der Abnahme des Zitronensäuretiters während der Elektrolyse geht Hand in Hand die Tatsache, daß die abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen kohlenstoffhaltig sind. Der Kohlenstoffgehalt schwankt bei unseren Versuchen zwischen 0·5 bis 1·1%.

3. Bei Vergleich von Versuch *a* und *b* sieht man, daß ceteris paribus Erhöhung des Zitronensäuregehaltes des Bades eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes der Legierung bewirkt. Bei annähernder Verdoppelung des Zitronensäuregehaltes des Bades steigt der Kohlenstoffgehalt der Legierung von 0·77 auf 1·0% i. M.

4. Vergleicht man den Kohlenstoffgehalt mit dem Verhältnis $\frac{Fe}{Ni}$ im Bade, beziehungsweise in der abgeschiedenen

Legierung, so ist eine Regelmäßigkeit nicht zu verkennen. Mit steigendem Nickelgehalt des Bades scheint der Kohlenstoffgehalt zunächst zu steigen und dann später wieder zu fallen.

Mit einer gewissen Reserve und unter der vorläufigen Annahme, daß Kohlenstoff in den abgeschiedenen Legierungen in Form fester Lösungen vorläge, ließe sich dies Verhalten auf folgende Weise deuten: Nehmen wir an, der Kohlenstoff befände sich im Zustande fester Lösung in den Legierungen. Bei den beobachteten Kohlenstoffgehalten befinden wir uns meist im Martensitfeld des Kohlenstoff-Eisendiagrammes. Nickel, das sowohl mit dem γ- wie mit dem α-Eisen in allen Verhältnissen Mischkrystalle zu bilden vermag, vergrößert das Martensitfeld, d. h. befördert die Aufnahme von Kohlenstoff. So würde also anfänglich steigender Nickelgehalt der Legierung die erhöhte Aufnahmsfähigkeit für Kohlenstoff erklären. Über die endgültige Entscheidung, in welcher Form der Kohlenstoff in den abgeschiedenen Legierungen enthalten ist, wird im nächsten, die metallographischen Untersuchungen der kathodisch abgeschiedenen Produkte behandelnden Abschnitt berichtet werden.

5. Vergleicht man schließlich bei gleichem Zitronensäuregehalt die Änderung des Verhältnisses $\frac{Ni}{Fe}$ im Bade zu dem in den Legierungen mit den in neutralen Bädern (cf. voriger Abschnitt), beziehungsweise solchen mit gleichzeitigem Zusatz von Kaliumoxalat, so sieht man aus der in Fig. 2 gegebenen graphischen Darstellung, Kurve B, daß Zitronensäure ähnlich wie Zusatz von Kaliumoxalat den ceteris paribus Nickelgehalt der abgeschiedenen Legierungen steigert. Dies geschieht aber nicht in so erheblichem Maße wie bei Kaliumoxalatzusatz. Möglicherweise wirkt die Acidität in entgegengesetztem Sinne, indem sie Eisen anreichert, ähnlich wie wir es ja bei den Versuchen in schwefelsaurer Lösung gesehen haben. Hierfür spricht auch der Umstand, daß in einem Bade mittlerer Zusammensetzung (vgl. Versuch *a* und *b* der Tabelle VII) Steigen des Zitronensäuregehaltes, also der Acidität, den Nickelgehalt der Lösung herabsetzt. Auch in zitronensauren Bädern beobachteten wir, daß es nur mit Kohle als Kathode gelingt, halbwegs dickere Platten zu erzeugen, während auf verzinntem Eisenblech nur dünnere

Schichten halten, während dickere (Dicke starken Papiers) abblättern. Wir haben solche dünne Überzüge auf Eisenblech aus zitronensaurem Bade hergestellt und mikrographisch untersucht. Ein solches Metall wurde mit der Kennmarke MCit. versehen.

Als praktisch wichtiges Resultat möge Erwähnung finden, daß der Zitronensäuregehalt des Bades die p. 1774 erwähnte, für die Erzeugung dickerer Platten ungünstig wirkende Schlammbildung nahezu vollständig aufhebt. Dieses Ergebnis veranlaßte uns, zu versuchen, ob es unter Zitronsäurezusatz gelingt, dickere Platten auf Kohle, beziehungsweise auch auf Eisen herzustellen, vor allem auch, um eine größere Materialmenge elektrolytisch es kohlenstoffhaltiges Nickel-Eisen zwecks weiterer Versuche zu erhalten.

Die Versuchsanordnung war prinzipiell die gleiche wie bei den Versuchen im kleinen; nur kam, entsprechend der verwendeten größeren Kathodenfläche, ein größerer, zirka 25 *l* fassender Glastrog in Verwendung. Derselbe wurde für jeden Versuch mit 20 *l* einer dem Versuch 11, Tabelle II, entsprechenden Nickel-Eisensulfatlösung (das war eine Lösung von 0·61 Mol $FeSO_4$ und 0·2 Mol $NiSO_4$ im Liter) gefüllt, der von vornherein 40 *g* Zitronensäure zugesetzt worden war. Bemerkt soll werden, daß bei derartigen, länger andauernden Versuchen auf die Änderung der Badzusammensetzung infolge der Elektrolyse Rücksicht genommen werden mußte. Wir haben deshalb, der Gepflogenheit der Praxis in ähnlichem Falle folgend, in ein und demselben Bad abwechselnd Eisen- und Nickelanoden verwendet, etwa in folgender Weise: Auf etwa 8 bis 10 Stunden Verwendungsdauer der Eisenanode folgte 1 Stunde Verwendungsdauer der Nickelanode. Es war dies das ungefähre Zeitverhältnis, das voraussichtlich dem Verhältnis von $\frac{Fe}{Ni}$ in der abgeschiedenen Legierung entsprach. Zunächst hatten wir versucht, auf einer polierten, verzinnten Eisenkathode von 7·5 dm^2 die Eisen-Nickellegierung unter Anwendung einer Stromdichte von 0·1 Ampere pro Quadratdezimeter niederzuschlagen. Bereits nach 24 Stunden jedoch konnte konstatiert werden, daß ein sich von der Kathode abblätterndes Material erhalten worden war. Der Versuch wurde daher abgebrochen

und eine aus sieben Längsstreifen bestehende Kohlenkathode von einer Gesamtoberfläche von 5 dm^2 verwendet. (Die Rückseite war durch Paraffinieren als Kathodenfläche unwirksam gemacht worden.) Unter Verwendung dieser Kathode gelang es uns nun, die Nickel-Eisenlegierung innerhalb von 15 Tagen mit einer Stromdichte von 0·6 Ampere in einer Dicke von zirka 4 bis 5 *mm* zu erhalten. Selbstverständlich wurde der Verbrauch an Zitronensäure während der Elektrolyse durch Nachgabe in bestimmten Zeitintervallen gedeckt, worüber folgende Tabelle Aufschluß erteilt.

Tabelle VIII.

Zeit	Säuretiter von 20 cm^3 Badflüssigkeit im Kubikzentimeter $^1/_{10}$normaler Lösung	Zugabe von Zitronensäure in Gramm
1. III. 1912 früh	2·8	—
1. » » »	1·6	—
2. » » »	—	5
3. » » »	2·0	—
4. » » »	1·3	3
5. » » »	0·7	—
6. » » »	1·2	8
7. » » »	2·1	8
8. » » »	1·2	8
9. » » »	0·5	8
10. » » »	0·9	8
11. » » »	1·6	10
12. » » »	1·5	10
13. » » »	0·9	10
14. » » »	1·4	10
15. » » »	1·3	10

Die so erhaltenen Platten wurden von der Kohlenunterlage abgestemmt, wobei sie infolge ihrer Sprödigkeit teilweise in

große Stücke brachen und dann auf der der Kohle zugekehrten Seite abgeschliffen wurden, um allfällige Reste des Grundmaterials zu entfernen. Wir bezeichnen dieses Material in seiner ursprünglichen Form als x_1. Die Oberfläche ist ziemlich unregelmäßig und kleine Unebenheiten des ursprünglichen Kathodenmaterials erscheinen weitgehend nachgeahmt. Die Analyse des so erhaltenen Materials ergab folgende Resultate:

$5 \cdot 488\,g$ Substanz wurden in $250\,cm^3$ gelöst und $20\,cm^3$ dieser Lösung entsprechend $0 \cdot 439\,g$ Substanz, analysiert. Es wurde gefunden:

$0 \cdot 552\,g\ Fe_2O_3 = 0 \cdot 386\,g$ Fe und $0 \cdot 0475\,g$ Ni.

Ferner gaben:

$1 \cdot 006\,g$ Substanz $0 \cdot 0428\,g\ CO_2 = 0 \cdot 0117\,g$ C.
$1 \cdot 004\,g$ Substanz $0 \cdot 0422\,g\ CO_2 = 0 \cdot 0115\,g$ C.

In 100 Teilen:

Fe	Ni	C	Summe
88·0	10·8	1·2	100·0

Das erhaltene Produkt ist nickelärmer und kohlenstoffreicher, als man nach den Versuchen im kleinen erwarten würde. Dies ist eben darauf zurückzuführen, daß sich bei den Versuchen im großen, d. h. bei längerer Versuchszeit, die Konzentrationsverhältnisse im Bade nicht mehr wie früher, wo die Menge des abgeschiedenen Kathodenproduktes nur sehr klein war, gegen die Menge der in der Badflüssigkeit gelösten Salze praktisch konstant halten lassen. Außerdem war die Stromdichte eine etwas verschiedene, der Strom nicht so konstant, da er nicht der Akkumulatorenbatterie, sondern der Straßenleitung entnommen war.

Zweck dieses Versuches war vor allem, größere Mengen von galvanisch erzeugten Nickel-Eisen-Kohlelegierungen in die Hand zu bekommen, um über ihre mechanischen Eigenschaften ein zunächst ungefähres Bild zu erhalten. Hierbei ergab sich folgendes:

Das ursprüngliche Material x_1 ist ungemein spröde und brüchig, wofür wohl in erster Linie der Wasserstoffgehalt des Materials verantwortlich zu machen ist. Denn beim Erhitzen auf Rotglut — Abgabe von H — büßt es etwas an Sprödigkeit

ein, läßt sich aber noch nicht mechanisch bearbeiten, z. B. bohren. Wir bezeichnen ein solches Material mit x_2.

Eine mechanische Bearbeitbarkeit des Materials wurde erst dann erzielt, als es durch zirka 10 Stunden auf Weißglut erhitzt worden war. Bei dieser Behandlung aber biegen sich die von vornherein geraden Platten infolge von Strukturänderungen im Material. Ein auf Weißglut erhitztes Material dieses Versuches sei mit x_3 bezeichnet.

Zur Aufklärung der Strukturverhältnisse der abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen haben wir im weiteren einzelne Proben der unter den verschiedenen, in den betreffenden früher gegebenen Tabellen niedergelegten Versuchsbedingungen erhaltenen Legierungen metallographisch untersucht.

7. Metallographische Untersuchung der in vorliegender Arbeit gewonnenen Nickel-Eisenlegierung.

Die einzelnen Legierungen seien mit denselben Kennmarken bezeichnet, wie sie in den früher gegebenen Tabellen in der ersten Vertikalspalte eingetragen sind, beziehungsweise im Text benannt wurden, so daß man aus der Kennmarke und der beigefügten Tabellenbezeichnung leicht die Bedingungen ersehen kann, unter denen das betreffende Material erhalten wurde.

Die mikrographische Untersuchung der kathodisch abgeschiedenen Legierungen — vergleichsweise wurde unter gleichen Bedingungen hergestelltes Eisen in den Bereich der Untersuchungen gezogen — sollte vor allem über die Struktur Aufschluß geben. Es erhebt sich hier zunächst die Frage, ob die kathodisch abgeschiedenen Legierungen gleiche Struktur aufweisen wie jene, welche durch Schmelzfluß erhalten werden oder nicht, beziehungsweise welche strukturellen Unterschiede zwischen den Legierungen beider Herstellungsarten bestehen. Die zweite Frage, die wir uns stellten, war die nach der Form des in den aus zitronensaurem Bade abgeschiedenen Legierungen enthaltenen Kohlenstoffes.

Diskutieren wir zunächst die Versuche mit den aus neutralen Bädern erhaltenen Legierungen (Materialien der

Tabellen II, III und IV). Nach dem Polieren waren die Schliffe 3 bis 4 Minuten in alkoholischer Salpetersäure geätzt worden. Allgemein sei nur vorher auf einen Umstand hingewiesen, der für die Deutung der Versuchsergebnisse von Bedeutung erscheint und der sich aus denselben auch ergibt. Man untersucht die Struktur an einer Stelle der Legierung, von der ein größeres Stück analysiert wurde. Es braucht nun durchaus keine direkte Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Legierung und der Struktur zu herrschen; der Nickelgehalt kann an verschiedenen Stellen ein größerer oder geringerer sein als der Analyse entspricht, die nur einen wahrscheinlichen Durchschnittswert darstellt.

Betrachten wir also die auf Taf. I und II wiedergegebenen Strukturbilder. Dieselben zeigen die allergrößten Verschiedenheiten.

Von den Materialien zeigt vor allem Material 7 eine Struktur, die der dem aus dem Schmelzfluß hergestellten Nickeleisen geradezu identisch ist.

Eine ganz ähnliche Struktur beobachteten Guertler und Tammann[1] an 10% Nickel enthaltendem Nickeleisen. Desgleichen zeigen die Materialien 10 Ko, 14 OK, 14, 8 und M_2 Strukturen, die dem technischen Nickeleisen entsprechen. Vergleichsweise haben wir einen von den vereinigten metallographischen Laboratorien in Berlin erhaltenen technischen Nickelstahl in gleicher Weise mit alkoholischer Salpetersäure geätzt und in Fig. 13, Taf. III, wiedergegeben. Wenn auch keine vollkommene Identität der Struktur vorliegt, so ist die Analogie doch eine recht weitgehende. Vor allem haben wir als charakteristisch für die elektrolytisch abgeschiedene Legierung hervorzuheben, daß die einzelnen Krystallite sich meist nicht so scharf abzeichnen, wie dies bei Legierungen der Fall ist, die aus dem Schmelzfluß erhalten werden. Ferner scheinen hier die einzelnen Krystallite größer zu sein, eine Beobachtung, die mit einer von Faust an Elektrolytkupfer gemachten Beobachtung in Übereinstimmung steht.

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie, *45*, Taf. III, Fig. 1.

Einige Worte seien nur noch über das Material M_5 (Fig. 11, Taf. II) gesagt; es ist dies das mit einer ganz dünnen Schichte von Nickeleisen überzogene Blech des Versuches M_5, Tabelle IV.

Links oben im Bild, Fig. 11, Taf. II, ist die geätzte polierte Stelle zu sehen, während das übrige Bild den Übergang zu der ursprünglichen unpolierten Fläche zeigt. Man sieht daraus, daß die Anordnung des Überzuges streifig erfolgte, und zwar verläuft dieselbe parallel zur Hängerichtung der Kathode.

Ein ganz besonders interessantes Bild zeigt das Material 17. An einzelnen Stellen sieht man nach dem Ätzen konzentrische Ringe und kraterartige Vertiefungen. Man kann sich vorstellen, daß sich um ein Krystallisationszentrum wechselnd verschieden zusammengesetzte Nickel-Eisenschichten zentrisch umlagern, die infolge ihrer verschiedenen Zusammensetzung verschieden stark von dem Ätzmittel geätzt werden. Möglicherweise handelt es sich nach einer mir liebenswürdig erteilten Meinung von Prof. Tammann um Sphärolithe, die bei Metallen bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt wurden. Nähere Versuche müssen über beide Auffassungen entscheiden. Als zweites Bild haben wir noch eine andere Stelle des Materials 17 aufgenommen, das diese — »Krystallisationsringe« möchte ich sie nennen — nicht so ausgeprägt zeigt. Hier sieht man verhältnismäßig große Krystallite. Bemerkt sei, daß dieses Auftreten von Krystallisationsringen bei elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen durchaus keine vereinzelt dastehende Eigentümlichkeit ist; wir haben sie sehr oft beobachtet und finden selbe bei anderen Materialien auch aus sauren Bädern wieder. Desgleichen kann man sie auch in den Bildern des Materials aus neutralen Bädern (9, Fig. 3, Taf. I, und 14, Fig. 7, Taf. II) stellenweise sehen!

Nun verbleiben noch die Materialien 10E und 9 (Fig. 2 und 3, Taf. I) zur weiteren Diskussion übrig. 10E entspricht dem gleichen Versuch wie 10Ko, nur war 10E auf der aus Eisen bestehenden Hälfte, 10Ko auf der aus Kohle bestehenden Hälfte der Kathode erhalten worden (vgl. Tabelle II, Versuch 10). Man kann also sehen, daß im Falle der elektrolytischen Abscheidung von Eisen-Nickellegierungen wenigstens das Kathodengrundmaterial, wie es für die Haftung von Bedeutung

ist, auch für die Struktur bedeutungsvoll ist. Interessant erscheinen uns die beiden Materiale deshalb, weil uns diese Struktur an Meteoreisenstruktur erinnert, Material 10E im unteren Teil an das von Tammann[1] untersuchte Tolucaeisen, Material 9 an das Damaraeisen,[2] an dem an gedrückten Stücken durch Ätzen Neumann'sche Linien erzeugt wurden.

Daß bei einer bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführten Elektrolyse meteoritische Struktur entsteht, ist theoretisch ganz gut denkbar. Man nimmt bekanntlich an, daß, während sich aus dem Schmelzfluß eine konstante Reihe von Mischkrystallen von Eisen-Nickel abscheidet,[3] dem Meteoreisen Zerfall dieser Mischkrystalle in zwei Grenzmischkrystallen entspricht, deren Eutektikum den Plessit darstellt. Im unteren Teile der Fig. 2, Taf. I (Material 10E), möchten wir Plessitkrystalle sehen. Daß bei Material 9 eine Struktur entsteht, die an gedrückten Stücken durch Ätzen entsteht, ist auch nicht zu verwundern, denn es ist bekannt, daß bei durch Elektrolyse abgeschiedenen Metallen ziemlich hohe Drucke herrschen können, nach Mills[4] 109, nach Bouty[5] 380 Atmosphären. Schließlich haben wir vergleichsweise Elektrolyteisen, das aus reiner 0·5 mol. $FeSO_4$-Lösung erhalten worden war, poliert und mit off. Tinc. Jodi geätzt. Man sieht hierbei (Fig. 12, Taf. II) das Auftreten polyedrischer Körner, die für Ferrit charakteristisch sind. Beachtenswert ist die relative Größe dieser Körner (cf. Faust, l. c.).

Gehen wir nun zu dem Material aus zitronensauren Bädern über.

Hier handelt es sich auch um die Frage, in welcher Form der Kohlenstoff in der Legierung vorliegt. Wir haben deshalb nach dem Vorschlag von Osmond die off. Jodtinktur zum Ätzen verwendet, wie schon früher beim sogenannten »neutralen« Eisen. Vergleichsweise ist der technische Nickelstahl von den vereinigten metallographischen Laboratorien Berlin in gleicher

---

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie, *60*, Taf. V, Fig. 17.

[2] Ibid., Fig. 21.

[3] Guerter und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *45*, 211.

[4] Proc. Roy. Soc., *26*, 504.

[5] Cr., *88*, 714 bis 716.

Weise mit Jodtinktur geätzt worden, um ein Vergleichsbild zu schaffen, das in Taf. III, Fig. 14, wiedergegeben ist.

Zunächst haben wir ein aus zitronensaurem Bad unter gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung der kohlenstoffhaltigen Nickel-Eisenlegierungen erhaltenes kohlenstoffhaltiges Eisen (Material *e* der Tabelle VII) untersucht. Hier ergab sich ein ganz typisches Verhalten. Nach dem Ätzen mit Jodtinktur sieht man silberweiße große Schleifen in einem bräunlichen Untergrund, die beide kleinkörniges Gefüge zeigen (Fig. 19, Taf. IV). Weder hier noch fürderhin haben wir die für Zementit, beziehungsweise Martensit charakteristischen Gefügebestandteile entdecken können, so daß wir meinen, die silberweißen, konzentrischen Streifen stellen Ferrit dar, während im braunen Teil Kohlenstoff, beziehungsweise vielleicht gar nicht reiner Kohlenstoff, sondern kohlenstoffreiche Abbauprodukte der organischen Säure nach Art der Temperkohle im Ferrit eingebettet sind, wodurch der braune Ton entsteht.[1] Bei stärkerem Ätzen eines anderen Stückes sieht man (Fig. 18, Taf. IV) auch in den silberweißen Streifen die polyedrischen Ferritkörner. Auch am Querschnitt Fig. 20 sind diese Bänder zu sehen!

Beim Anlassen des Materials auf Weißglut und nach Abkühlen desselben verschwinden diese Bänder und man erhält ein gleichmäßiges Material, das der Hauptsache nach aus Perlit zu bestehen scheint (cf. Fig. 21, Taf. IV). Bei den aus zitronensaurem Bad erhaltenen Nickel-Eisenlegierungen herrscht ziemlich weitgehende Analogie mit der Struktur (und zwar häufiger als bei Material aus neutralen Bädern) der thermisch hergestellten Nickel-Eisenlegierungen vor. Dies zeigen die Materiale *d* und *g* in besonders deutlichem Maße, *b* in geringerem. Die Materiale *c* und *a* zeigen deutlich die früher erwähnten Krystallisationszentren. Wir haben auch in zitronensauren Bädern versucht, einen dünnen Überzug auf Eisenblech herzustellen, der jedoch beim Biegen der Blechseele abblätterte. Die Mikrostruktur dieses bereits früher erwähnten Metalles M_{cit} ist in Fig. 15, Taf. III, dargestellt.

---

[1] Nach Foerster handelt es sich höchstwahrscheinlich um die Einlagerung kolloidaler Stoffe in die krystallisierenden Metalle (cf. Abh. d. deutsch. Bunsengesellschaft, *2*, 876 u. f. und R. Marc, Zts. f. Elch., *19*, 431, 1913), was unsere Mikrophotographien zu bestätigen scheinen.

Die Struktur entspricht annähernd den Nickel-Eisenlegierungen mit höherem Nickelgehalt (zirka 25% Ni; cf. Guertler und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 45, Taf. III, Fig. 2).

Abgesehen davon, daß in zitronensaurem Bade der Nickelgehalt stets ein größerer ist, scheint in dünnen Schichten der Nickelgehalt besonders groß zu sein. Wir haben schon eingangs erwähnt, daß, während die Analyse an verschiedenen Stellen des Materials ziemlich oft übereinstimmende Werte zeigte,[1] doch innerhalb des Materials verschiedene Zusammensetzung vorkommen kann.[2] Ein solches Verhalten zeigt sich beim Vergleich von Stück *g* und *d*. Ersteres enthält 13% Nickel, letzteres 21% Nickel nach der Analyse des Gesamtstückes. Es erinnert aber *g* mehr an die Struktur von 25prozentigem Nickel-Eisen (cf. Guertler und Tammann, Fig. 2) und *d* an das 10prozentige Nickeleisen (cf. Guerter und Tammann, Fig. 1).

Alle diese Strukturbilder entsprechen Schliffen, die senkrecht auf die Stromrichtung ausgeführt wurden. Wir haben aber, da uns makroskopisch die blätterige Struktur der abgeschiedenen Materiale auffiel, auch in der hierzu senkrechten Richtung, also in der Richtung des Stromes, Schliffe hergestellt. Diese mit »Querschnitt« bezeichneten Schliffe wurden mit alkoholischer Salpetersäure geätzt und zeigen deutlich die lamellare Struktur der abgeschiedenen Legierungen (cf. Querschnitte *b* und *c*, Fig. 25 und 27, Taf. V). Weniger deutlich kommt diese Struktur beim Ätzen mit Jodtinktur (Querschnitt *c*, Fig. 29, Taf. V) zum Vorschein. Wir sehen also aus unseren Bildern, daß in den angegebenen Bedingungen abgeschiedene Eisen-Nickellegierungen aus einer Reihe von verschieden zusammengesetzten dünnen Schichten

[1] Dies bezieht sich nur auf in gleichmäßigen Platten abgeschiedenes Material! Denn andrerseits zeigt beispielsweise Versuch 8 der Tabelle II, daß bei ein und demselben Versuch, bei dem mit plattenförmigem Material baumförmig warzige Abscheidungen erzielt wurden, erstere Ni-reich, letztere Ni-ärmer ist. Der Mittelwert der Analyse beider Materiale gibt dann erst für die Gesamtabscheidung den Nickelgehalt, der bei normaler Abscheidung unter den betreffenden Versuchsbedingungen zu erwarten ist.

[2] Zum gleichen Resultat kommt Engemann. Diss. p. 77 ff.

zusammengesetzt sind, die (cf. nächsten Abschnitt) keinen wesentlichen Härteunterschied zeigen (Fig. 16, Taf. III). Diese Anordnung ist auch zum größten Teile die Ursache, die, neben dem Wasserstoffgehalt, die geringe Festigkeit und Haltbarkeit von elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen in halbwegs dicken Schichten bedingt. Wir haben gefunden, daß ein auf Weißglut erhitztes Material bessere mechanische Eigenschaften zeigt. Wir haben, um die Verschiedenheit der Struktur in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung zu untersuchen, der Reihe nach die früher (p. 1787 ff.) erwähnten dicken Materialien

x_1 Material vom Versuch Tabelle VIII auf p. 1786;

x_2 dasselbe auf Rotglut erhitzt und langsam abgekühlt;

x_3 dasselbe auf Weißglut erhitzt nnd langsam abgekühlt

mikrographisch untersucht. In Taf. VI, Fig. 30, sieht man ein Stück des Materials x_1, das neben hellen Stellen legierten Nickeleisens entsprechende Stellen zeigt, die durch mehrfache Kohleneinschlüsse dunkel gefärbt erscheinen. Im Querschnitt zeigt das Material Schichtung (Fig. 31). Im auf Rotglut angelassenen Stück des Materials x_2 sieht man neben zahlreichen Rissen schon homogeneres Gefüge (Fig. 32). Doch ist im Querschnitt die Schichtung erhalten geblieben (Fig. 33). Erst das auf Weißglut erhitzte, nun bohrbare Stück zeigt nach beiden Richtungen hin (Fig. 34 und 35) homogene, dem technischen Nickelstahl ganz analoge Struktur, die Schichtung ist verschwunden! Mit der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften geht also deutlich ein Verschwinden der Querschichtung Hand in Hand.

Fassen wir die bisher erhaltenen Resultate zusammen, so kann man sagen:

1. Die elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen können strukturell unter Umständen Analogie, ja selbst vollkommene Identität mit den thermisch hergestellten Nickel-Eisenlegierungen zeigen. Es scheint uns, daß solche Struktur häufiger in aus sauren Lösungen abgeschiedenem Material auftritt.

2. Als Charakteristikum der elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen möchten wir das Auftreten von

zentrischen Schichtungen (Sphärolithen) anführen, die häufig beobachtet wurden.

3. In vereinzelten Fällen wurden Strukturen beobachtet, die an meteoritische Struktur erinnert.

4. Die kohlenstoffhaltigen Legierungen dürften den Kohlenstoff nach Art der Temperakohle eingebettet enthalten. Es scheint sich aber der Kohlenstoff nicht gleichmäßig im Material zu verteilen, sondern auch an einzelnen Stellen angehäuft abzuscheiden.

5. Charakteristisch ist die in der Stromrichtung lamellare Anordnung in den abgeschiedenen Kathodenprodukten, die erst beim Anlassen auf Weißglut verschwindet.

8. Die Ritzhärtebestimmung der elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen.

Ein weiteres Hilfsmittel, über die Struktur der erhaltenen kathodisch abgeschiedenen Metallegierungen Anhaltspunkte zu gewinnen, schien uns die vergleichsweise Bestimmung der Härte der einzelnen Legierungen zu sein. Da das erhaltene Material geringe Festigkeit und hohe Sprödigkeit besitzt, schien uns die Brinell'sche Kugeldruckprobe nicht durchführbar und wir benutzten die Methode der Bestimmung der Ritzhärte. Wir verwendeten hierzu den bekannten Martens'schen Ritzhärteprüfer, dessen Prinzip darauf beruht, daß eine Diamantspitze mit bestimmter Belastung über die zu untersuchende polierte Metallfläche geführt wird. Die Strichbreite der entstandenen Ritze, die man unter dem Metallmikroskop mittels eines Okularschraubenmikrometers abmessen kann, sind der Ritzhärte umgekehrt proportional und können als Maß der Ritzhärte dienen. Bei unseren Versuchen betrug die Belastung stets 20 *g*. Wir lassen nun in folgender Tabelle IX bis XI unsere einschlägigen Versuchsresultate folgen, die in den Fig. 4 und 5 graphisch übersichtlich dargestellt sind. In den Figuren sind als Ordinaten die Strichbreiten in Umdrehung der Mikrometerschraube, als Abszissen der Nickelgehalt der kathodisch abgeschiedenen Legierungen aufgezeichnet. Im Teil *a* der Fig. 4 sind die Versuche mit Legierungen aus neutralen Bädern, entsprechend

Tabelle IX, in *b* die Versuche mit Legierungen aus zitronensauren Bädern, entsprechend Tabelle X, eingetragen. Vergleichsweise wurden unter identischen Bedingungen wie bei der Gewinnung der Legierungen, beziehungsweise von reinem Eisen aus saurem Bade, noch Eisen und Nickel aus neutralem Bade (der Kürze halber im folgenden als »neutrales Eisen« und »neutrales Nickel« bezeichnet) sowie Nickel aus zitronensaurem Bade hergestellt. In Fig. 4 stellt die Linie *a b* die Abhängigkeit der Härte von dem Nickelgehalt der aus neutralen Bädern erhaltenen Legierungen dar, falls die Härte der Mischungsregel folgen würde, also additiv wäre. Die Linie *c d* hätte die gleiche Bedeutung für die aus zitronensauren Bädern erhaltenen Legierungen. Da Eisen und Nickel feste Lösungen im gesamten Konzentrationsgebiet zu bilden imstande sind, ist

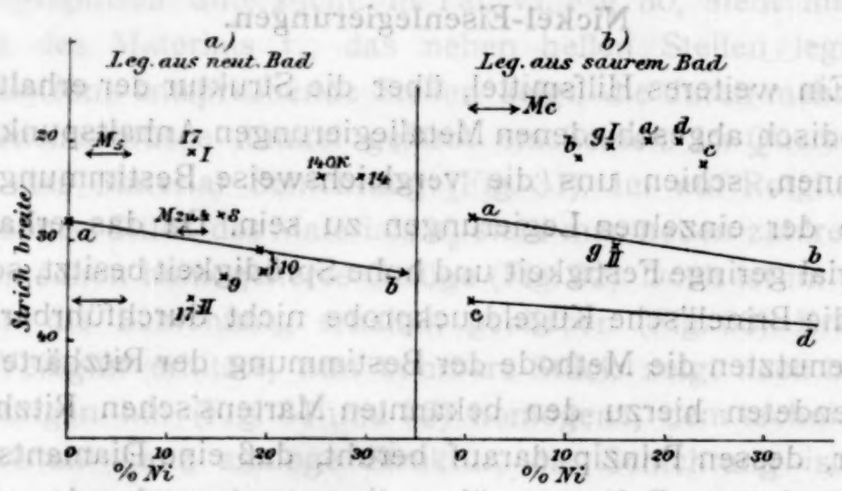


Fig. 4.

zu erwarten, daß, vorausgesetzt daß Eisen und Nickel bei der Elektrolyse in Form fester Lösungen abgeschieden werden, die Härte einen größeren Wert aufweisen würde, als sich nach der Mischungsregel (Linie *a b* und *c d* der Fig. 4) berechnen läßt.

Bevor wir auf die Diskussion der Versuche eingehen, muß noch bemerkt werden, daß in einzelnen Fällen die Härte an verschiedenen Stellen der Legierung die gleiche ist, in einzelnen Fällen jedoch verschieden. Dies deutet also schon auf eine starke Verschiedenheit der Zusammensetzung an verschiedenen Stellen des kathodisch abgeschiedenen Materials hin.

Betrachten wir nun die Versuche mit Materialien aus neutralen Bädern. Man sieht, daß Material 8, 14OK und 14 eine größere Härte zeigen, als der Mischungsregel entspricht; desgleichen die Stelle I des Materials 17. Die Stelle II des Materials 17 ist jedoch weicher als der Mischungsregel entspricht und nähert sich der Härte des reinen Nickels. Es war hier zufälligerweise gerade die Stelle getroffen worden, welche in Fig. 3 der Taf. I wiedergegeben ist und sich durch zentrale Struktur in Ringen auszeichnet. Es dürfte sich also bei dieser Stelle um ein Krystallisationszentrum einer weicheren Krystallart handeln. Geringere Härte zeigen die Materiale 9 und 10. Es ist nun sehr interessant, daß dies gerade die Materiale sind, die auf Grund der mikrographischen Aufnahmen an die Meteorstruktur erinnern. In solchen Meteoritstrukturen nimmt man Entmischung der festen Mischkrystalle an, Auftreten eines Eutektikums zweier gesättigter Mischkrystalle (Plessit). Da also hier die Tendenz zur Mischkrystallbildung eine geringe ist, dürfte man auch eine geringe Härte voraussetzen, was mit unseren Versuchen in Übereinstimmung steht.

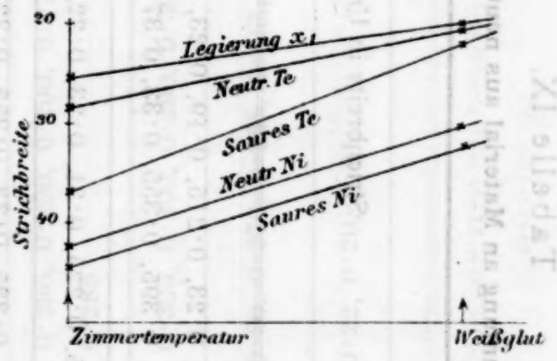


Fig. 5.

Außer dem Material der in Tabelle II mitgeteilten Versuche haben wir noch die Härte der Überzüge aus Nickel-Eisen auf Eisenseelen untersucht, entsprechend Material der Versuche 2 und 4 der Tabelle IV als M_2 und M_4 bezeichnet. Die Härte dieser Materiale ist relativ gering und liegt nahe dem additiven Werte. Schließlich haben wir noch das mit M_5 bezeichnete Material eines minimal dünnen Überzuges auf Eisenblech untersucht. Als wir das Material polierten und an der polierten Stelle die Härte untersuchten, fanden wir eine relativ geringe Härte, die jedenfalls zum Teil schon dem Grundmaterial entsprach, denn die Ritzung an der unpolierten Stelle ergab eine beträchtlich höhere Härte, welche mit dem übrigen höchsten Wert übereinstimmt.

Tabelle IX.

Härtebestimmung an Material aus neutralen Bädern.

Material Nr.	Stelle	Zusammensetzung		Strichbreite in Umdrehungen	Mittelwert	Mittlere Strichbreite in Millimeter
		Fe	Ni			
17	I	87·6	12·4	0·19, 0·23, 0·215, 0·19, 0·23, 0·185	0·21	0·00924
	II			0 33, 0·395, 0·355, 0·33, 0·37	**0·36***	0·01584
14	I	70·3	29·7	0·245, 0·225, 0·21, 0·23, 0·22, 0·25, 0·265	0·23	0·01012
9	I	84·9	15·1	0·35, 0·335, 0·33, 0·355, 0·325 0·325, 0 355	0·34	0·01496
10Ko	I	81·1	18·9	0·32, 0·33, 0·33, 0·27, 0·325, 0·34, 0·285, 0·30 0·27, 0·265	0·31	0·01364
10E	I			0·31, 0·35, 0·33, 0·29, 0·30, 0·36, 0·28, 0·33 0·325, 0·355	0·33	0·01452

8	I	84·7	15·3	0·27, 0·25, 0·285, 0·275, 0·28	0·27	0·01188
140 K	I	76·5	25·4	0·23, 0·215, 0·25, 0·225, 0·26, 0·235, 0·295	0·24	0·01056
Neutrales Ni	I	—	100·0	0·42	0·42	0·01848
	II			0·415, 0·425, 0·43, 0·455	0·43	0·01892
	III			0·43, 0·43, 0·415, 0·42, 0·415, 0·42, 0·40, 0·40	0·42	0·01848
Neutrales Fe	I	100	—	0·26, 0·24, 0·25, 0·29, 0·29, 0·30, 0·31	0·27	0·01188
				0·265, 0·27, 0·29, 0·27, 0·275, 0·30, 0·30, 0·28	0·28	0·01232
Muster 2	I	91·3	8·7	0·275, 0·290, 0·290, 0·290, 0·270, 0·280 0·285, 0·285	0·29	0·01276
Muster 4	I	87·0	13·0	0·300, 0·305, 0·300, 0·290, 0·300, 0·290	0·30	0·0132
M_5	Polierte Stelle, Grund Eisenblech			0·36, 0·36, 0·370, 0·355, 0·355, 0·365, 0·36	0·36	0·01584
	Unpolierte Stelle			0·20, 0·22, 0·20, 0·21	0·21	0·00924

* Stelle mit Ringen.

Tabelle X.

Härtebestimmung mit Material aus zitronensauren Bädern.

Material Nr.	Stelle	Zusammensetzung			Strichbreite in Umdrehungen	Mittelwert	Mittlere Strichbreite in Millimeter
		Fe	Ni	C			
b	I	85·8	11·0	1·0	0·25, 0·20, 0·255, 0·19, 0·19, 0·19, 0·23, 0·22 0·25	0·22	0·00968
	II				0·24, 0·26, 0·24, 0·22, 0·23, 0·195, 0·22, 0·24 0·225	0·23	0·01012
Querschnitt von *b*		85·8	11·0	1·0	0·24, 0·20, 0·195	0·22	0·00968
c	I	76·1	23·2	0·5	0·21, 0·25, 0·255, 0·205, 0·245, 0·22, 0·255	0·23	0·01012
	II				0·19, 0·24, 0·245, 0·265	0·23	0·01012
Querschnitt von *c*		76·1	23·2	0·5	0·26, 0·20, 0·20, 0·26, 0·255, 0·245, 0·24	0·23	0·01012
g	I*	85·3	13·8	0·8	0·18, 0·215, 0·175, 0·225, 0·245, 0·205	0·12	0·00924
	II**				0·305, 0·29, 0·285, 0·345	0·31	0·01364
a	I	80·6	18·3	0·77	0·195, 0·18, 0·23, 0·205, 0·19, 0·215	0·20	0·0088
	II				0·195, 0·185, 0·205, 0·215 0·215, 0·185, 0·205, 0·195	0·20	0·0088

d	I II	77·9	21·0	0·8	0·25, 0·22, 0·205, 0·255, 0·22, 0·255, 0·19 0·19, 0·205, 0·185, 0·22, 0·23, 0·255	0·23 0·21	0·01012 0·00924
Querschnitt von *d*		77·9	21·0	0·8	0·48, 0·46, 0·46, 0·455	0·46	0·02024
e	I II III	99·3	—	0·7	0·34, 0·355, 0·365, 0·34, 0·395 0·345, 0·355. 0·34, 0·36, 0·385 0·37, 0·35, 0·36, 0·345	0·36[1] 0·37 0·36	0·01584 0·01628 0·01584
Saures Ni	I II	—	100?	C unbest.	0·46, 0·44, 0·47 0·45, 0·425, 0·43	0·45 0·43	0·0198 0·01892
x_1	I II	88·0	10·8	1·2	0·315, 0·345, 0·35, 0·335, 0·30, 0·325 0·24, 0·24, 0·255, 0·24, 0·29, 0·23, 0·255, 0·29, 0·26	0·33 0·25	0·01452 0·01100
Querschnitt von x_1		88·0	10·8	1·2	0·30, 0·30, 0·27, 0·285, 0·305, 0·30	0·30	0·0132
Muster aus zitronensaurem Bad M_{cit}		nicht analysiert			16·0, 16·0, 16·0, 15·5, 17, 15·5, 16·0	0·16	0·0704

[1] Bei einem Versuch, bei dem derjenige Teil des Niederschlages poliert wurde, wo das Material an der Kathode angelegen hatte, ergab sich:

	I II	—	—	—	22·0, 20·5, 19·5, 20·0, 20·0, 19·0, 20·5	20·3	0·08923

* Glatte Stelle.
** Blasige Stelle.

Tabelle XI.

Versuche über den Einfluß des Anlassens auf die Härte.

Material Nr.	Stelle	Zusammensetzung			Strichbreite in Umdrehungen	Mittelwert	Mittlere Strichbreite in Millimeter
		Fe	Ni	C			
Neutrales Nickel angelassen		—	100	—	0·30, 0·305, 0·315, 0·31, 0·295, 0·31, 0·30 0·32, 0·305, 0·305, 0·30	0·30	0·0132
Neutrales Eisen angelassen	I	100	—	—	0·22, 0·215, 0·22, 0·21, 0·205, 0·21, 0·21, 0·205 0·22, 0·21, 0·22, 0·215, 0·20, 0·215, 0·21	0·21	0·00924
Saures Eisen angelassen wie x_3	I	99·3	—	0·7	0·245, 0·22, 0·215, 0·205, 0·20	0·22	0·00968
Saures Nickel angelassen wie x_3	I	—	100?	C unbest.	0·30, 0·32	0·31	0·01364
	II				0·365, 0·36	0·36	0·01584
	III				0·32, 0·29, 0·31. 0·33, 0·285, 0·26, 0·30, 0·335, 0·265, 0·305	0·30	0·0132

x_2	I	88·0	10·8	1·2	0·26, 0·32, 0·305, 0·355, 0·34, 0·305	0·31	0·01364
	II				0·22, 0·22, 0·19, 0·21, 0·225, 0·205, 0·21, 0·225, 0·195. 0·185	0·22	0·00968
x_3	I	88·0	10·8	1·2	0·34, 0·34, 0·38, 0·35, 0·38, 0·39, 0·355 0·40	0·38	0·01672
	II				0·375, 0·35, 0·395, 0·37, 0·39, 0·40 0·405, 0·345	0·38	0·01672
Querschnitt von x_2		88·0	10·8	1·2	0·30, 0·29, 0·28, 0·30, 0·30	0·30	0·0132
Querschnitt von x_3		88·0	10·8	1·2	0·35, 0·385, 0·36, 0·385, 0·38, 0·385 0·37, 0·375	0·38	0·01672
x_1 identisch angelassen	I	88·0	10·8	1·2	0·21, 0·21, 0·205, 0·205, 0·21, 0·205, 0·215	0·21	0·00924
	II				0·215, 0·21, 0·20, 0·215, 0·20	0·21	0·00924

Bemerkt soll nur noch werden, daß die Härtebestimmung fast immer an den der Anode zugekehrten Stellen durchgeführt wurde; dies ist nämlich von Bedeutung, wie wir weiter unten sehen werden. Gehen wir nun zu den Versuchen mit Material aus zitronensauren Bädern. Vor allem fällt auf, daß sowohl Nickel und in erhöhtem Maße Eisen, aus sauren Bädern erhalten, weicher ist als die aus neutralen Bädern erhaltenen Metalle (höhere Lage der Linie *a b* gegen *c d* in Fig. 4).

Dies scheint uns sehr bemerkenswert. Man pflegt gewöhnlich die besondere Härte der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle auf einen bestimmten Wasserstoffgehalt zurückzuführen. Wenngleich das Eisen aus saurem Bad wasserstoffärmer ist, möchten wir vermuten, daß der Wasserstoffgehalt der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle, insbesondere des Eisens, keinen einsinnigen härtenden Einfluß ausübt, sondern die Härte dieser Materialien auf eine besondere strukturelle Anordnung zurückzuführen ist, welch letztere möglicherweise mit dem Säuregehalt des Bades in einem Zusammenhang stehen mag. Es ist ja bekannt, daß kleinkörniges Gefüge die Härte eines Materials erhöht. Es ist nun sehr interessant, daß ein Stück des im gleichen Versuch abgeschiedenen Eisens aus zitronensaurem Bad an der Seite poliert wurde, welche an der Kathodenseite angelegt war, an dieser Seite ungleich größere Härte zeigte. Wir machten uns nun die Vorstellung, daß bei der Abscheidung von Eisen zunächst ungemein kleine Krystallite größerer Härte sich abscheiden; erst mit steigender Schichtendicke werden die Krystallite größer und nehmen die nach Faust[1] am Elektrolytkupfer beschriebene charakteristische Form an. Demgemäß ist die erste Schicht abgeschiedenen Metalls am härtesten, während mit steigender Schichtendicke die Härte abnimmt. Dies würde ja mit den Erfahrungen der Technik im Einklang stehen, indem es gelingt, die Verstählung von Kupferplatten nur in ganz dünnen Schichten mit Erfolg durchzuführen, während in dickeren Schichten dieselbe auf Schwierigkeiten stößt.[2] Auch

---

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie, *78*, 201 (1912).

[2] Vor allem auch deshalb, weil das Eisen abblättert.

die Beobachtung über den Einfluß des Anlassens — über welchen weiter unten gesprochen werden soll — weist auf die Annahme hin, daß der Wasserstoff nicht primo loco als härtende Ursache in elektrolytisch abgeschiedenen Metallen anzusehen sei.

Betrachten wir nun die Härte der aus sauren Bädern erhaltenen Nickel-Eisenlegierungen. Hier fällt auf, daß alle Legierungen eine größere — und zwar ziemlich gleiche — Härte zeigen, als der Mischungsregel entsprechen würde. Wir glauben nicht, daß der gleichzeitige Gehalt an Kohlenstoff irgend welchen Einfluß auf die Härte ausübt. Denn einmal sind die Härtewerte nur minimal größer, als den maximalen Werten der Härte bei den aus neutralen Bädern erhaltenen, also kohlenstofffreien Legierungen entspricht. Zweitens zeigt kohlenstoffhaltiges Eisen (Material *e*) eine geringere Härte als das kohlenstofffreie (Material neutralisiertes Fe). Würde der Kohlenstoff härtend wirken in den elektrolytisch abgeschiedenen Legierungen, so wäre in Analogie beim Eisen gerade das Gegenteil zu erwarten von dem, was die Beobachtung ergibt.

Der Umstand, daß bei den Materialien aus saurem Bade die Härtewerte eine viel größere Regelmäßigkeit zeigen, deutet nach unseren Messungen darauf hin, daß bei Abscheidung aus saurem Bade eine viel gleichmäßigere Legierung des Kathodenmaterials erfolgen dürfte. Im weiteren haben wir den Einfluß des Anlassens auf die Härte einzelner Materialien untersucht. Die betreffenden Materialien waren also wie das früher beschriebene Material x_3 durch zirka 10 Stunden auf Weißglut erhitzt und dann langsam abkühlen gelassen.

Wie man aus Fig. 5 sieht, zeigten sich nun bei Nickel und Eisen, und zwar einerlei ob aus saurem oder neutralem Bade abgeschieden, eine deutliche Steigerung der Härte. Auffallenderweise ist das in gleicher Art angelassene Material x_3, das, wie aus Fig. 34 und 35, Taf. VI, ersichtlich, ein ziemlich homogenes Material darstellt und bearbeitbar ist, weicher als x_1, ein Material gleicher Darstellung. Bedenkt man aber, daß Material x_1 schon an verschiedenen Stellen verschiedene Härte zeigt, kann gerade im untersuchten Stück x_3 eine anders zusammengesetzte Stelle vorgelegen sein, zumal dieses Material ja dem Versuch

im großen entstammt. Wir haben daher das betreffende Stück des Materials x_1 als solches in gleicher Weise angelassen und nachher am selben Stück die Härte bestimmt. An zwei Stellen ist die Härte nun nach dem Anlassen gleich, das Material ist also homogen geworden. Der Wert der Härte ist jedoch zweifelsohne größer als vor dem Anlassen. Hiermit scheint für die Legierung die Übereinstimmung mit dem Verhalten der reinen Metalle beim Anlassen hergestellt. Es dürften also im allgemeinen beim Anlassen und nachherigem Abkühlen die elektrolytisch abgeschiedenen Metalle härter werden. Auch dies spricht gegen die Annahme der Wasserstoffhärte; denn die angelassenen Materialien enthalten keinen Wasserstoff mehr und sind, wie unsere Versuche zeigen (bis auf den einzelnen Fall mit Material x_3), härter geworden. Wir werden daher richtiger von »Wasserstoffsprödigkeit« sprechen müssen und die Härte elektrolytisch abgeschiedener Metalle wird möglicherweise auf eine ihnen eigentümliche Struktur zurückzuführen sein. Allgemeinere Schlüsse zu ziehen, wäre jedoch verfrüht und müssen erst weitere auf diesen Punkt gerichtete Versuche zur Prüfung unserer Vermutung herangezogen werden. Es frägt sich nun, wie kommt es, daß beim Anlassen das Material härter wird? Wenn wir auf dem früher eingenommenen Standpunkt bleiben, daß ein kleinkörniges Gefüge härter ist, könnte folglich gesagt werden, daß bei dem rasch erfolgenden Anlassen des wasserstoffhaltigen porösen Materials der Wasserstoff entweicht. Es wird hierbei innerhalb des Materials ein gewisser Druck erzeugt, der ähnlich wirkt wie mechanische Bearbeitung, die eine Verfestigung des Materials herbeiführt. Daß solche Veränderungen im Material vor sich gehen, zeigt die bereits p. 1787 erwähnte Tatsache, daß das Material beim Weißglühen starke Biegungserscheinungen aufweist und zur mechanischen Bearbeitung geeigneter wird. Mit dieser Verfestigung geht aber Hand in Hand die Tatsache der Zerteilung größerer Krystallite in kleinere Elementarkrystalle und hiermit fände die erhöhte Härte ihre Erklärung.

Die mikrographische Untersuchung hatte ergeben, daß die elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen eine lamellare Struktur zeigen, d. h. es wechseln Schichten ver-

schiedener Zusammensetzung ab. Wie aus der ziemlich gleichen Härte der abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen verschiedenen Nickelgehalts zu vermuten war, zeigen die einzelnen Schichten beim Ritzen über den Querschnitt (in der Richtung des Stromes) keinen wesentlichen Unterschied, wie es die Aufnahme Fig. 16, Taf. III, zeigt. Hingegen zeigt sich in einzelnen Fällen, daß die Ritzhärte beim Ritzen über den Querschnitt eine geringere ist als in der Fläche (senkrecht zur Stromrichtung). In anderen Fällen ist jedoch die Ritzhärte gleich, so daß von einer Regelmäßigkeit hier nicht gesprochen werden kann. Es spielt eben bei den elektrolytischen Niederschlägen von Metallen und noch mehr von Legierungen in größeren Stücken die Zufälligkeit eine große Rolle, die zu systematisieren eine anregende Aufgabe bietet.

Erklärung zu den Tafeln.

Tafel I.

Fig. 1. Material 10Ko. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3.
» 2. » 10E. $V \times 76$. » » »
» 3. » 9. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3.
» 4. » 17. I. Stelle. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3.
» 5. » 17. II. Stelle. $V \times 76$. » » »
» 6. » 14ok. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3.

Tafel II.

Fig. 7. Material 14. $V \times 76$. Ätzmaterial alkoholische HNO_3.
» 8. » 8. $V \times 108$. » » »
» 9. » 7. $V \times 76$. » » »
» 10. » M_2. $V \times 76$. » » »
» 11. » M_5. $V \times 76$. » » »
» 12. » Eisen aus neutralem Bad. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.

Tafel III.

Fig. 13. Technischer Nickelstahl. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3.
» 14. » » $V \times 76$. » alkoholische Jodlösung.
» 15. Material $M_{cit.}$ $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.
» 16. x_1 mit Ritzstreifen. $V \times 76$. Ursprünglich mit alkoholischer Jodlösung geätzte Fläche abpoliert.
Fig. 17. Rotierende Kathode mit Ni-Fe überzogen. $V \times 1$.

Tafel IV.

Fig. 18. Material *e* (Fe aus saurem Bad). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung, besonders stark geätzt.
» 19. Material *e* (Fe aus saurem Bad). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung, gewöhnliche Ätzdauer.
» 20. Material *e* (Fe aus saurem Bad, Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung. Das Material stellt mir das lichte Band in der Mitte dar, das übrige ist Einbettmaterial.
» 21. Material *e* (Fe aus saurem Bad auf Weißglut angelassen). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.

Fig. 22. Material *g*. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.
» 23. » *a*. $V \times 76$. » » »

Tafel V.

Fig. 24. Material *b*. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.
» 25. » » (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3.
» 26. » *d*. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.
» 27. » » (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3.
» 28. » *c*. $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.
» 29. » » (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische HNO_3.

Tafel VI.

Fig. 30. Material x_1 $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.
» 31. » x_1 (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholisches HNO_4.
» 32. » x_2 $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.
» 33. » x_2 (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholisches HNO_3.
» 34. » x_3 $V \times 76$. Ätzmittel alkoholische Jodlösung.
» 35. » x_3 (Querschnitt). $V \times 76$. Ätzmittel alkoholisches HNO_3.

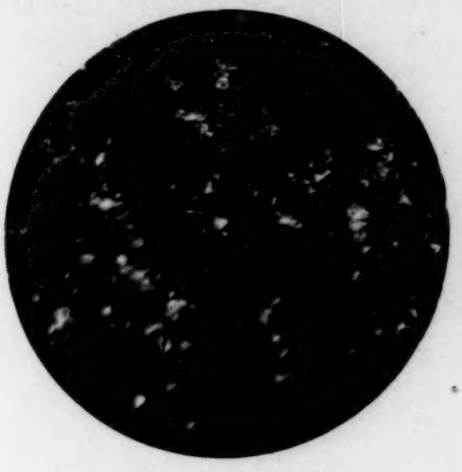


Fig. 1

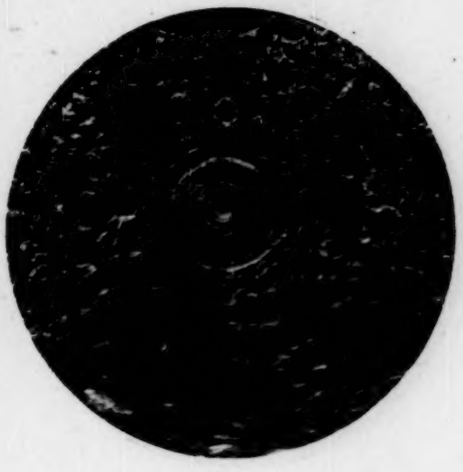


Fig. 4

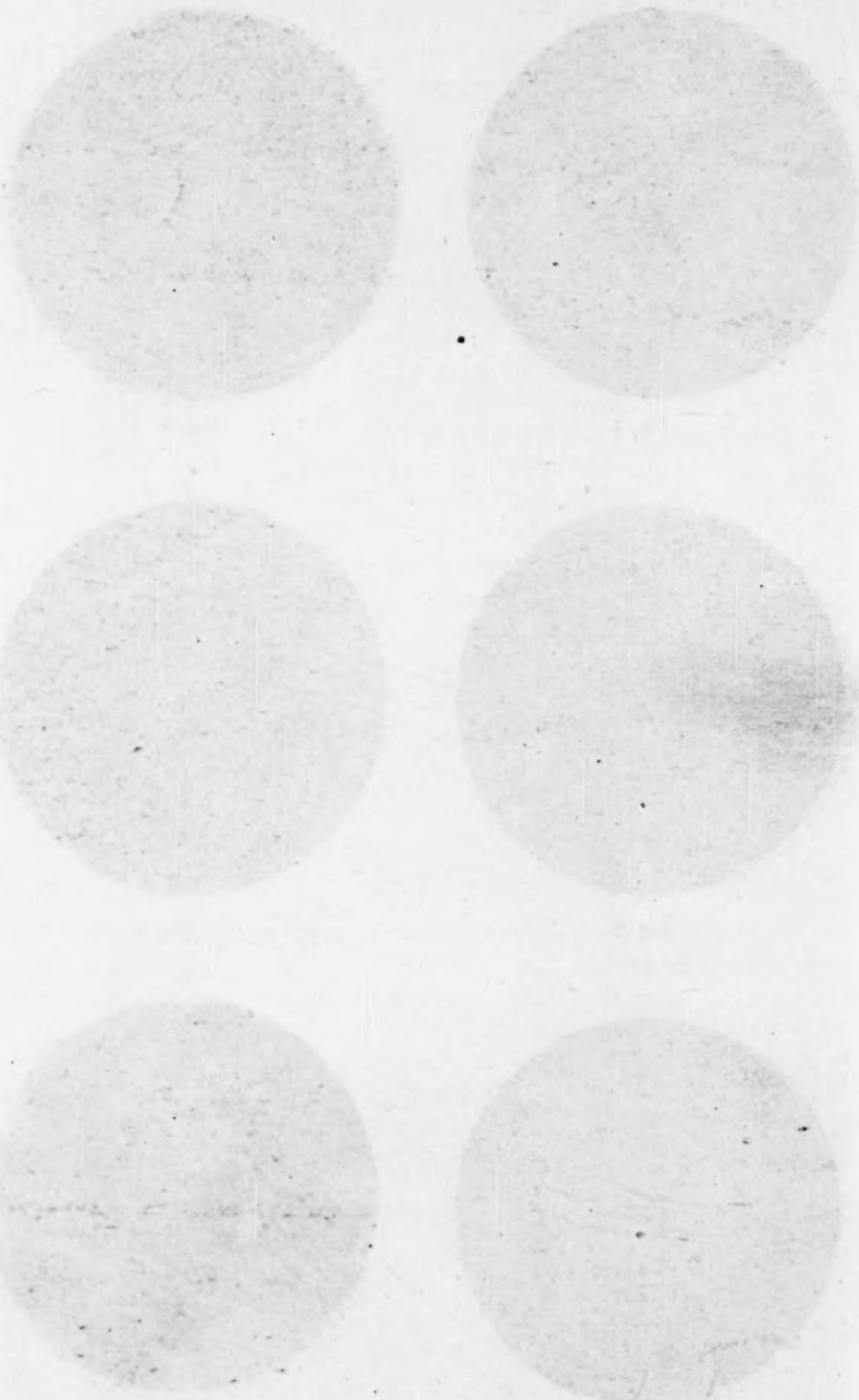
Fig. 2

Fig. 5

Fig. 3

Fig. 6

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.



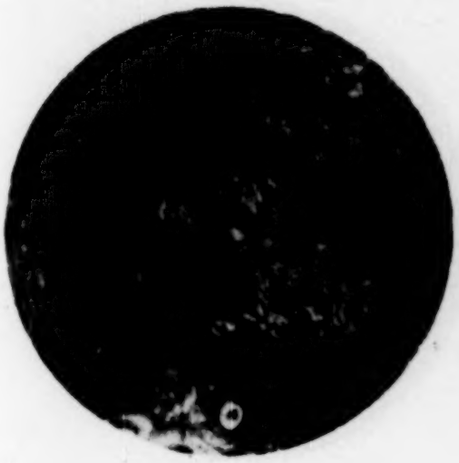


Fig. 7

Fig. 10

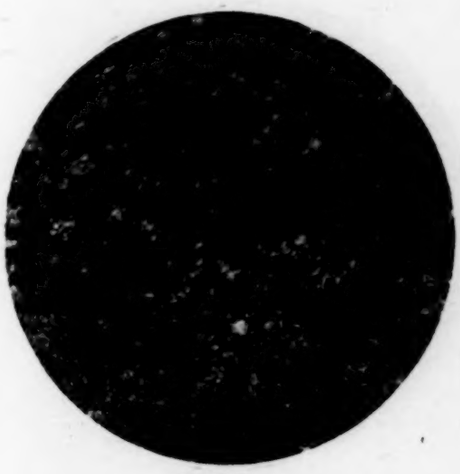


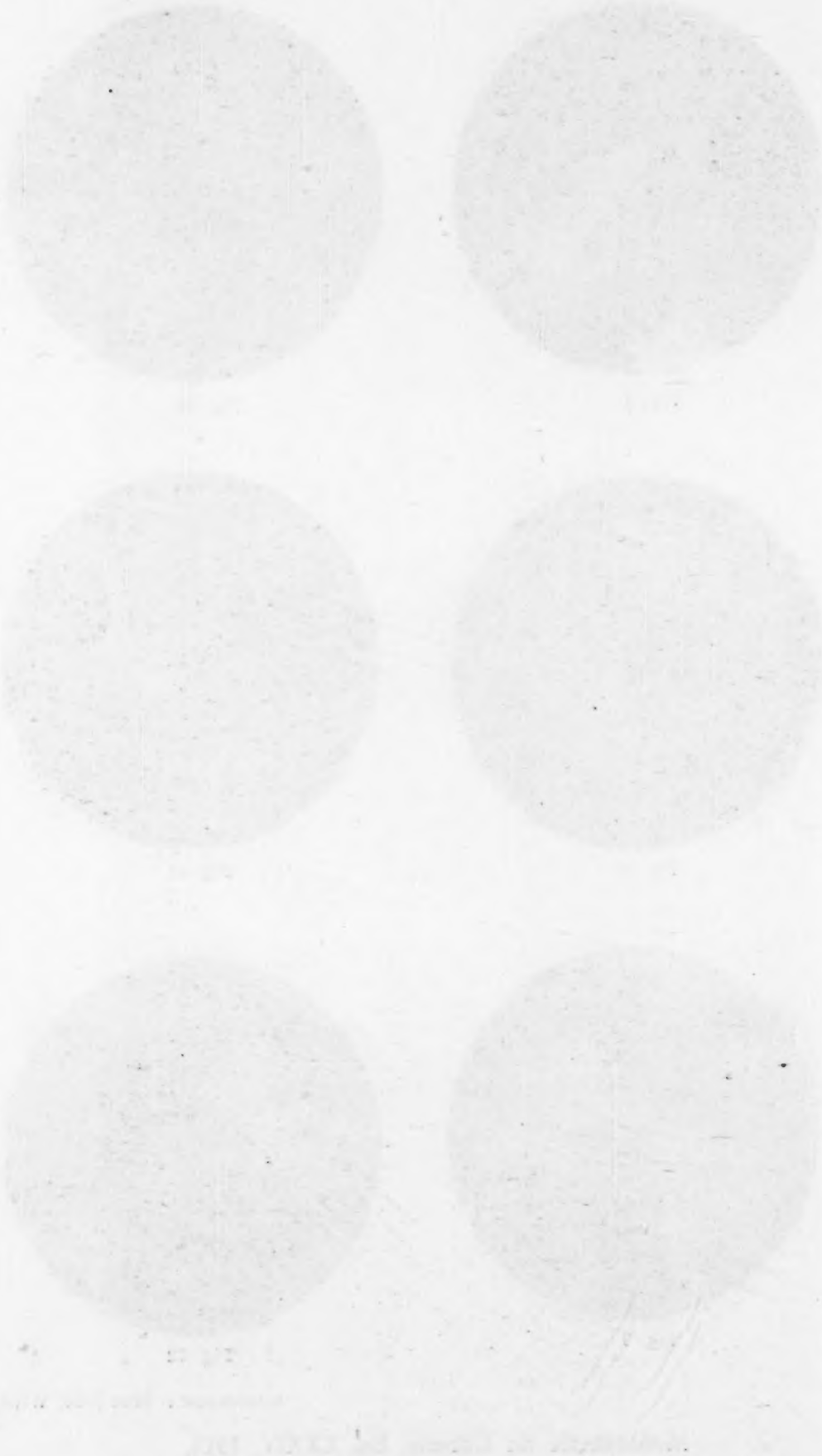
Fig. 8

Fig. 11

Fig. 9

Fig 12

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.



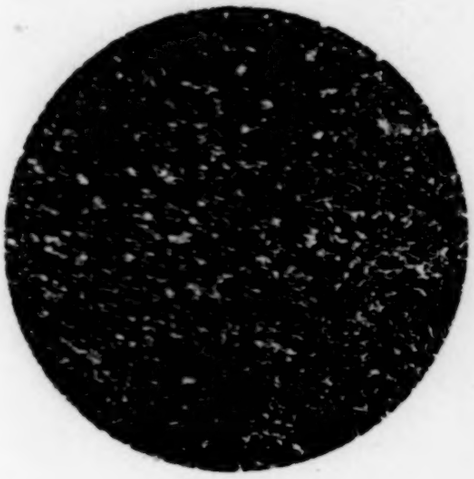


Fig. 13

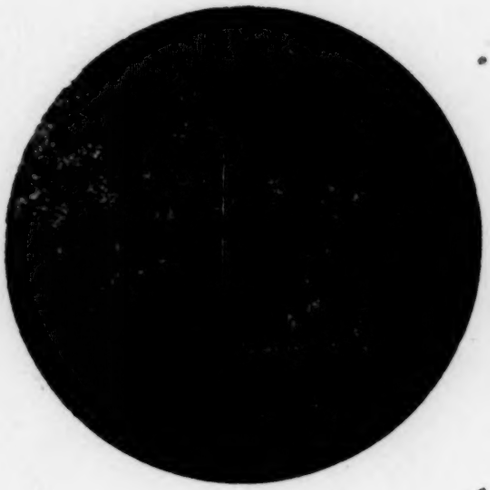


Fig. 14

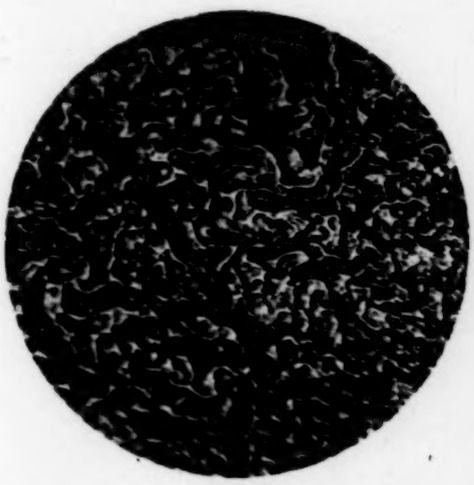


Fig. 15

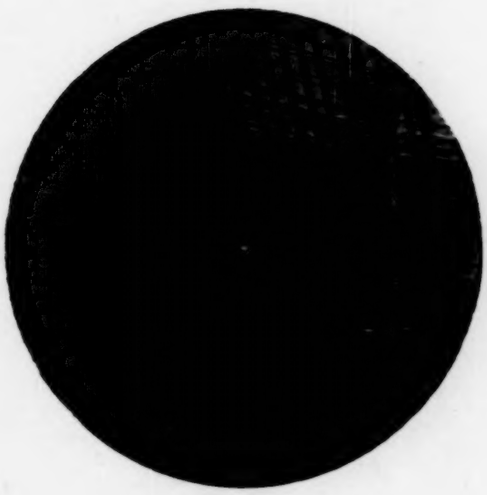


Fig. 16

Fig. 17

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

Fig. 18

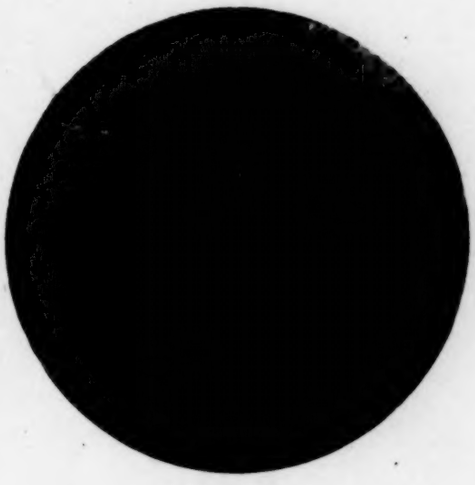


Fig. 19

Fig. 20

Fig. 22

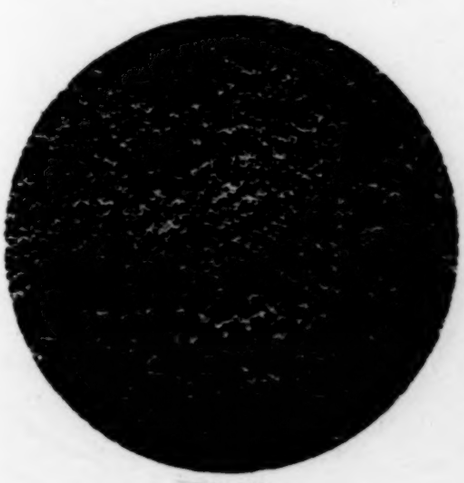


Fig. 21

Fig. 23

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

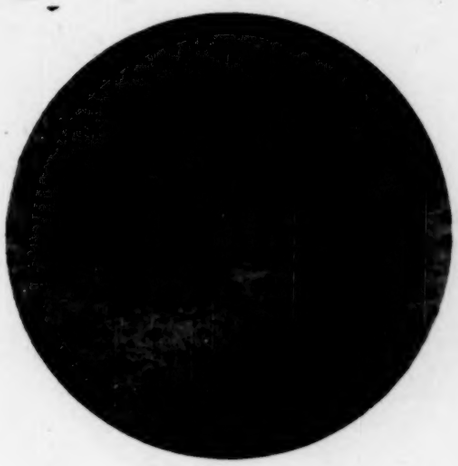


Fig. 24

Fig. 27

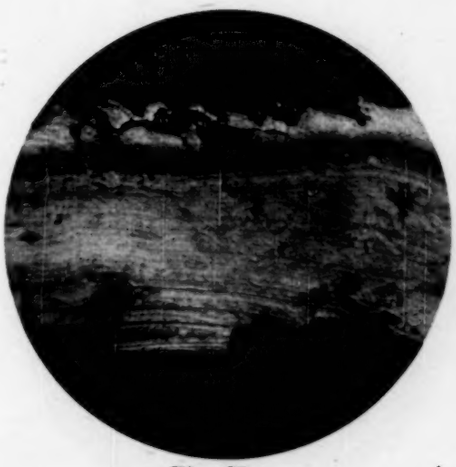


Fig. 25

Fig. 28

Fig. 26

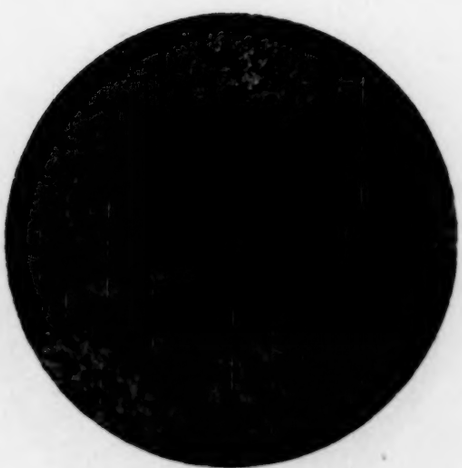


Fig. 29

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

Fig. 30

Fig. 31

Fig. 32

Fig. 33

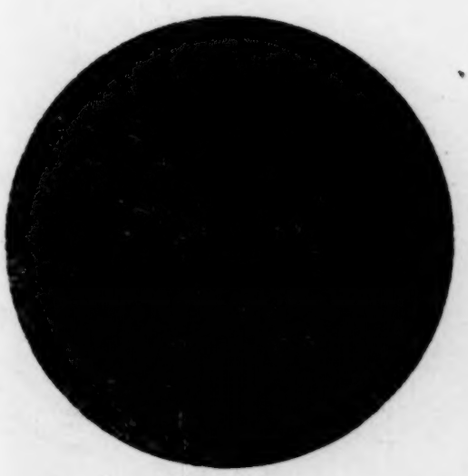


Fig. 34

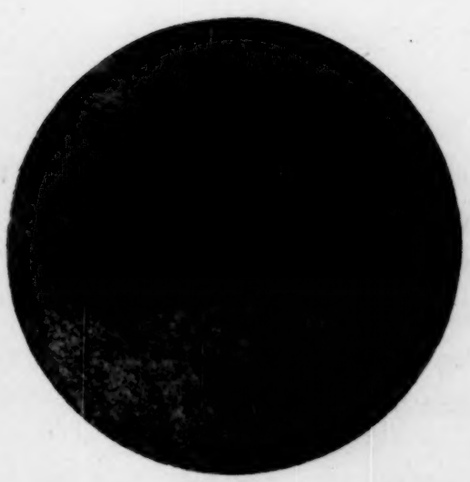


Fig. 35

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

Über schwefelhaltige Derivate der Stearinsäure

von

Alfred Eckert und **Ottokar Halla.**

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

Da schwefelhaltige Derivate von höheren Fettsäuren, die einiges pharmakologisches Interesse beanspruchen dürfen,[1] bisher nicht beschrieben sind, so wurden im Anschluß an die vorhergehende Arbeit einige schwefelhaltige Derivate der Stearinsäure dargestellt. Es gelang nämlich relativ leicht, das Bromatom der α-Bromstearinsäure durch Erhitzen mit alkoholischer Natriumsulfhydratlösung durch die Gruppe SH zu ersetzen. Die entstandene Merkaptanostearinsäure diente dann als Ausgangsmaterial zur Darstellung einiger Derivate.

Merkaptanostearinsäure. $C_{16}H_{33}.CHSH.COOH$.

10 *g* Bromstearinsäure wurden in Alkohol gelöst, mit Kali genau neutralisiert und mit 100 cm^3 einer siebenprozentigen alkoholischen Natriumsulfhydratlösung 22 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird das Reaktionsprodukt in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Das Produkt wird aus Eisessig oder Petroläther um-

[1] Die pharmakologische Untersuchung wird von Prof. Dr. Wilhelm Wiechowski ausgeführt.

krystallisiert. Die Säure krystallisiert in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 74°.

0·3781 *g* gaben 0·2910 *g* $BaSO_4$. Gef. 10·57% S, ber. 10·12% S.
0·7460 *g* Säure brauchten 24 *cm*³ $^1/_{10}$ n. alkoholische Kalilauge zur Neutralisation. Molekulargewicht ber. 316, gef. 311.

Die Säure riecht schwach nach Merkaptan. Das Kaliumsalz bildet weiße, in Alkohol sehr schwer lösliche Nädelchen. Bei kurzem Kochen mit Lauge spaltet es keinen Schwefel ab.

0·5026 *g* gaben 0·1259 *g* K_2SO_4. Gef. 11·24% K, ber. 11·02% K.

Durch Oxydation der Merkaptanostearinsäure wurde das derselben entsprechende Disulfid

$$\begin{matrix} C_{16}H_{33}CH.COOH \\ \quad\quad\quad\

Das Kalisalz bildet mikroskopische Schüppchen aus Alkohol und ist in Alkohol und Wasser schwer löslich.

Durch energische Oxydation der Merkaptanostearinsäure mit Kaliumpermanganat hofften wir eine Sulfostearinsäure darstellen zu können. Wir erhielten auch ein in Wasser sehr schwer lösliches und daraus in mikroskopischen Nadeln krystallisierendes Kalisalz. Es war uns aber bisher nicht möglich, daraus eine vollständig aschefreie Sulfostearinsäure darzustellen.

Das Studium der schwefelhaltigen Derivate der Stearinsäure soll fortgesetzt werden.

Zur Kenntnis der isomeren Ölsäuren

von

Alfred Eckert und **Ottokar Halla.**

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. Juli 1913.)

Eine Verschiebung der doppelten Bindung in ungesättigten Verbindungen kann man auf verschiedene Weise vornehmen. Fichter[1] hat gefunden, daß $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren beim Kochen mit Schwefelsäure in γ-Laktone überführt werden. Es entstehen zuerst durch Verschiebung der Doppelbindung $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren und diese werden dann durch die Schwefelsäure in die γ-Laktone umgewandelt. Nach Rupe[2] werden auch einige $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin in $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren umgewandelt. $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren kann man wiederum durch Kochen mit 10 bis 15prozentiger wässeriger oder alkoholischer Lauge in $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren umlagern.[3] Auf Säuren, deren Doppelbindung weiter vom Carboxyl entfernt ist, wirkt Kalilauge nicht ein. Durch Behandlung von Jodstearinsäure (erhalten durch Anlagerung von Jodwasserstoff an gewöhnliche Ölsäure) mit alkoholischem Kali erhielt Saytzeff[4] eine isomere Ölsäure vom Schmelzpunkt 44 bis 45°, die er als Isoölsäure bezeichnet. Diese Ölsäure kann aus der gewöhnlichen Ölsäure nur dadurch

---

[1] Chem. Z., *31*, 802.

[2] Berl. Ber., *35*, 4265.

[3] Literaturzusammenstellung siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Substanzen, 2. Aufl., 1909, p. 947.

[4] J. prakt. Chem., *35*, 386; *37*, 269.

entstanden sein, daß die Abspaltung des Jodwasserstoffes in anderer Richtung vor sich geht als die Anlagerung, etwa in folgendem Sinne:

$$R.CH_2.CH=CH.R_1 \rightarrow R.CH_2.CHJ-CH_2.R_1 \rightarrow$$
$$\rightarrow R.CH=CH.CH_2.R_1.$$

Durch Behandlung von 2, 3-Ölsäure mit Bromwasserstoff erhielt Ponzio[1] eine β-Bromstearinsäure. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wurde aber in der Hauptmenge β-Oxystearinsäure erhalten, während Bromwasserstoffabspaltung nur in geringem Maße eintrat unter Rückbildung von etwas 2, 3-Ölsäure.

In der vorliegenden Arbeit wurde Jodwasserstoff an 2, 3-Ölsäure angelagert; dabei bildet sich die β-Jodstearinsäure $C_{15}H_{31}.CHJ.CH_2.COOH$. Beim Behandeln dieser Säure mit alkoholischer Kalilauge erhält man nur ganz geringe Mengen 2, 3-Ölsäure, während die Hauptmenge in eine neue Ölsäure übergeht, die die Doppelbindung in der Stellung 3, 4 besitzt. Es ist also eine Verschiebung der Doppelbindung eingetreten. Mit der erhaltenen 3, 4-Ölsäure wurden die Versuche in der gleichen Weise wiederholt und man erhielt eine 4, 5-Ölsäure. Die Ausbeuten an diesen ungesättigten Säuren lassen allerdings viel zu wünschen übrig, indem ein großer Teil des Halogens unter Bildung der entsprechenden Oxysäure durch Hydroxyl ersetzt wird. Außerdem bildet sich natürlich etwas Ausgangsmaterial zurück. Die Abspaltung des Jodwasserstoffes und die Reinigung der entstandenen Produkte gelang uns besser mit alkoholischer Kalilauge als mit Dimethylanilin, das Crossley und Le Sueur[2] vorgeschlagen haben. Die Trennung der ungesättigten Säuren von der entstandenen Oxysäure konnte bewirkt werden durch fraktioniertes Extrahieren des Gemisches mit niedrig siedendem Petroläther, in welchem die ungesättigten Säuren bedeutend leichter löslich sind als die Oxysäuren. Die Konstitution der gebildeten ungesättigten Säuren wurde durch Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat festgestellt.

[1] Gaz. chim., *35*, 569.

[2] Proc. chem. Soc., 1898/99, 218.

Es ist bekannt, daß Säuren, die die Doppelbindung benachbart dem Carboxyl haben, bei der Bestimmung der »Jodzahl« keine brauchbaren Werte liefern. So addieren Fumar- und Maleinsäure[1] gar kein Jod, Crotonsäure[2] 8%, Zimtsäure[3] 33% Jod. Ponzio[4] konnte dies ebenfalls bei einer Reihe ungesättigter Fettsäuren feststellen. Es war nun interessant, zu erfahren, wie sich die Jodzahlen ändern, wenn die Doppelbindung vom Carboxyl wegrückt. Wir haben daher die Jodzahlen der von uns dargestellten Säuren nach der Hübl'schen Methode bestimmt. Wir konnten so feststellen, daß die 2, 3-Ölsäure 9·04%, die 3, 4-Ölsäure 16·27% und die 4, 5-Ölsäure 26·96% Jod addieren. Eine Doppelbindung würde theoretisch 89·4% Jod addieren. Diese Jodzahl zeigt die natürliche Ölsäure.

Experimenteller Teil.

Die α-Bromstearinsäure wurde nach Hell und Sadomsky[5] dargestellt. Aus dieser Säure wurde nach Ponzio[6] 2, 3-Ölsäure hergestellt. Zur Darstellung der β-Jodstearinsäure $C_{15}H_{31}$ CHJCH$_2$COOH löst man 2, 3-Ölsäure in der zur Lösung gerade nötigen Menge Eisessig und setzt das $1^1/_2$fache der theoretisch nötigen Menge einer konzentriert wässerigen Jodwasserstoffsäure zu. Das Gemisch wird nun 1 Stunde am Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich kleine, glänzende Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und etwas schwefeliger Säure rein erhalten wurden.

Titration: 0·3193 *g* brauchen 7·7 *cm*^{3} $^1/_{10}$ n. alkoholischer KOH.
Molekulargewicht ber. 410, gef. 414·8.
0·2063 *g* gaben 0·1170 *g* AgJ. Ber. 30·97% J, gef. 30·65% J.

Die β-Jodstearinsäure bildet weiße, lichtbeständige Nadeln, die bei 60 bis 61° schmelzen. Ein Gemisch von gleichen Teilen

[1] Lewkowitsch, Analysis of Oils and Fats, II. Edit., p. 176.
[2] Gomberg, Ber. *35*, 1840.
[3] Fulda, M., *20*, 711.
[4] Gazz. chim., *42*, II, 92.
[5] Ber., *24*, 2390.
[6] Gazz. chim., *34*, II, 77.

α-Jodstearinsäure und β-Jodstearinsäure schmilzt bei 54 bis 57°. Die β-Jodstearinsäure ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Äther und Petroläther.

β-Jodstearinsäuremethylester wurde erhalten durch Lösen der Säure in Methylalkohol und viertelstündiges Kochen der mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung am Wasserbad. Der Ester bildet weiße, zu kugeligen Aggregaten zusammengeballte Nadeln vom Schmelzpunkt 44°.

0·3010 *g* gaben 0·1715 *g* AgJ. Gef. 7·52% CH_3O, ber. 7·31% CH_3O.

Der Ester ist leicht löslich in Methylalkohol.

Zur Darstellung der 3, 4-Ölsäure $C_{19}H_{29}CH=CHCH_2COOH$ erhitzt man 5 *g* β-Jodstearinsäure mit einer Lösung von 5 *g* Kalilauge und 10 *g* Alkohol am Wasserbad 6 Stunden lang. Das Reaktionsgemisch wird nun in siedende verdünnte Schwefelsäure gegossen. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt als ölige, schwach gelblich gefärbte Schicht aus. Nach dem Erkalten wird das fein pulverisierte und über Schwefelsäure sorgfältig getrocknete Produkt mit niedrigsiedendem (25 bis 35°) Petroläther fraktioniert extrahiert. Die Extraktion wird unterbrochen, sobald eine Probe bei 60° schmilzt. Die vereinigten Fraktionen werden abermals aus Petroläther umkrystallisiert, wobei noch geringe Mengen β-Oxystearinsäure entfernt werden. Die Hauptmenge der β-Oxystearinsäure bleibt bei der Extraktion unlöslich zurück. Die β-Oxystearinsäure kann aus Chloroform umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei 89°.

Die 3, 4-Ölsäure bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren schöne weiße, perlmutterglänzende Schüppchen, die in den meisten organischen Solventien sehr leicht löslich sind. Völlig rein erhält man sie nur durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig, wobei die geringen Mengen der 2, 3-Ölsäure in der Mutterlauge bleiben. Die reine Säure schmilzt bei 56 bis 57°. Ein Gemisch von gleichen Teilen 2, 3- und 3, 4-Ölsäure schmilzt bei 55°, nachdem schon lange vorher ein Sintern zu bemerken war.

Titration: 0·2328 *g* brauchen 8·02 *cm*³ $^1/_{10}$ n. KOH.
Molekulargewicht ber. 282, gef. 290.

Beim Eindampfen der alkoholischen Titrationsflüssigkeit scheidet sich das Kaliumsalz der 3, 4-Ölsäure als weißes, krystallinisches Pulver aus. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

3, 4-Ölsäuremethylester wurde dargestellt durch Erhitzen der mit Schwefelsäure versetzten methylalkoholischen Lösung der Säure am Wasserbad. Der Ester ist sehr leicht löslich in Methylalkohol und Petroläther. Er bildet seidenglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 36°.

0·3576 *g* gaben 0·2808 *g* AgJ. Ber. 10·40% CH_3O, gef. 10·37% CH_3O.

3, 4-Dibromstearinsäure $C_{14}H_{29}.CHBr—CHBr.CH_2.COOH$.

Eine Lösung von 3, 4-Ölsäure in überschüssigem Petroläther wird mit der doppelten theoretischen Menge Brom versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Petroläthers wird das überschüssige Brom mit schwefeliger Säure entfernt und der Rückstand mehreremale aus Ligroin umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 67°, die sich am Lichte schwach gelb färben. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Petroläther.

0·1413 *g* gaben 0·1207 *g* AgBr. Ber. 36·17% Br, gef. 36·42% Br.

Oxydation der 3, 4-Ölsäure.

Die Oxydation wird am besten ausgeführt mit Kaliumpermanganat. Dabei begegnet man ähnlichen Schwierigkeiten wie sie H. Meyer und Soyka[1] bei der Oxydation der Δ 2, 3-Lignocerinsäure beobachtet haben. Es entstehen ebenfalls neutrale Substanzen. Am besten arbeitet man folgendermaßen. Die 3, 4-Ölsäure wird in Kalilauge gelöst, dann mit soviel Wasser verdünnt, daß die Losung zirka $^1/_2$% Kaliumsalz enthält. Nun wird in der Kälte eine vierprozentige Kaliumpermanganatlösung im Überschuß zugesetzt und dann auf dem

[1] Monatshefte, *34*, 495.

Wasserbad erwärmt. Nach einiger Zeit ist die Kaliumpermanganatlösung nahezu vollständig entfärbt, man versetzt mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure und kocht auf. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelbe geschmolzene Masse aus. Nach der Gleichung

$$C_{14}H_{29}CH=CH.CH_2COOH+4O_2=$$
$$=C_{14}H_{29}COOH+2H_2O+3CO_2$$

müßte man normale Pentadecylsäure erhalten. Zur Isolierung derselben wurde das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst, mit Kalilauge genau neutralisiert, die eingedampfte Salzmasse, die gut getrocknet wurde, mit Toluol extrahiert. Dabei geht ziemlich viel einer weißen Substanz in Lösung. Es gelang nicht, diese Substanz krystallinisch zu erhalten. Das zurückbleibende Kaliumsalz wurde mit Salzsäure zerlegt. Eine Titration der Säure zeigte, daß dieselbe noch sehr viel Neutralsubstanz enthalten mußte. Sie wurde nun in das Lithiumsalz übergeführt. Das Lithiumsalz wurde abermals mit Toluol extrahiert. Hierauf wurde das Lithiumsalz direkt mit Thionylchlorid in das Säurechlorid überführt und aus diesem der Methylester dargestellt. Wegen seines niedrigen Schmelzpunktes und seiner leichten Löslichkeit gelingt es nicht, den Ester durch Umkrystallisieren zu reinigen, er wurde daher destilliert (der Ester siedet bei Atmosphärendruck unzersetzt). Das Destillat wird mit Lithiumhydroxyd verseift und das Lithiumsalz aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt die Säure bei 51·5° und zeigt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

0·3172 *g* brauchen 13·1 *cm*³ $^1/_{10}$ n. alkoholischer Kalilauge.
Molekulargewicht ber. 242, gef. 249·1.

Das Lithiumsalz der Pentadecylsäure bildet ein weißes, aus feinen Nädelchen bestehendes Krystallpulver, das in 50prozentigem Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Schmelzpunkt 225 bis 230°.

0·2375 *g* gaben 0·0406 *g* LiCl. Ber. 2·86% Li, gef. 2·83% Li.

Der Methylester wurde aus der reinen Säure über das Chlorid dargestellt. Er schmilzt bei 10°.

Darstellung der 4, 5-Ölsäure.

Zur Darstellung der γ-Jodstearinsäure $C_{14}H_{29}CHJCH_2CH_2 . COOH$ wurde genau so verfahren, wie es bei der β-Jodstearinsäure beschrieben wurde. Die γ-Jodstearinsäure ist viel schwieriger zu reinigen als die β-Jodstearinsäure. Die Reinigung gelingt noch am besten durch Darstellung des in 50prozentigem Alkohol schwer löslichen Lithiumsalzes. Zur Neutralisation der Säure darf aber nur die gerade notwendige Menge Lithiumhydroxyd verwendet werden, da schon schwaches Erwärmen dieser Säure mit einem geringen Überschuß an Alkali eine Jodabspaltung bewirkt. Die Säure selbst bildet aus Eisessig weiße, luftbeständige Nadeln, die bei 58·5° schmelzen.

Titration: 0·4259 *g* brauchen 10·2 *cm*³ $^1/_{10}$ n. KOH.
Molekulargewicht ber. 410, gef. 417·6.

Um aus dieser Säure 4, 5-Ölsäure $C_{13}H_{27}CH = CHCH_2 . CH_2COOH$ herzustellen, verfährt man analog wie bei der Darstellung der 3, 4-Ölsäure. Die Ausbeuten an reiner Säure sind hier bedeutend kleiner, da neben dieser Säure ziemlich große Mengen 3, 4-Ölsäure gebildet werden und auch ein großer Teil der jodierten Säure in Oxysäure übergeht. Die Reinigung des entstandenen Produktes wird noch dadurch erschwert, daß sich neben den genannten Säuren auch noch eine γ-Äthoxystearinsäure bildet. Die Reinigung wird so vorgenommen, daß man zunächst das wohlgetrocknete Reaktionsprodukt mit den niedrigstsiedenden Petrolätheranteilen fraktioniert extrahiert. Dabei gehen die ungesättigten Säuren leichter in Lösung. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen liegen zwischen 40 bis 55°. Zur Reindarstellung der 4, 5-Ölsäure werden nun die vereinigten Fraktionen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge niedrigsiedenden Petroläthers gut verrührt. Dabei geht die in Petroläther am leichtesten lösliche 4, 5-Ölsäure zum größten Teil in Lösung. Diese Operation wurde mehrmals

wiederholt. Die leichtest löslichen Anteile wurden nun in das in kaltem Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz überführt. Das getrocknete Kaliumsalz wurde zur Entfernung geringer Mengen Neutralsubstanzen mit Toluol extrahiert und die Fettsäuren in Freiheit gesetzt. Die freien Fettsäuren wurden nun in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde mit Kali gerade neutralisiert, hierauf der andere Teil zugesetzt und zur vollständigen Lösung erwärmt. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich zunächst das in Alkohol schwerer lösliche Kaliumsalz der 3, 4-Ölsäure aus. Die auf zirka 40° abgekühlte Flüssigkeit wird abfiltriert und mit dem Filtrat wird die Operation wiederholt, so daß man also wieder die eine Hälfte neutralisiert, die andere Hälfte dann zusetzt, zum Sieden erhitzt und wieder auf 40° abkühlen läßt. Durch nochmaliges Wiederholen dieser Operation konnte schließlich alle 3, 4-Ölsäure entfernt werden. Die reine 4, 5-Ölsäure ist äußerst leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie bildet weiße Schuppen vom Schmelzpunkt 52 bis 53°. Ein Gemisch von gleichen Teilen 4, 5- und 3, 4-Ölsäure schmilzt bei 46 bis 50°.

Titration: 0·3228 *g* brauchen 11·5 *cm*³ $^1/_{10}$ n. KOH.
Molekulargewicht ber. 282, gef. 280·7.

4, 5,-Dibromstearinsäure $C_{13}H_{27}.CHBr-CHBr.CH_2CH_2.COOH$.

Dargestellt wurde diese Säure genau so wie die 3, 4-Dibromstearinsäure. Sie bildet weiße Blättchen, die sich am Licht gelblich färben. Schmelzpunkt 62°.

0·1509 *g* gaben 0·1292 *g* Ag Br. Ber. 36·21% Br, gef. 36·43% Br.

Oxydation der 4, 5-Ölsäure.

Die Oxydation wurde genau so ausgeführt wie die der 3, 4-Ölsäure. Nach der Gleichung

$$C_{13}H_{27}CH=CH.CH_2.CH_2.COOH+11O=$$
$$=4CO_2+3H_2O+C_{13}H_{27}.COOH$$

entsteht bei der Oxydation Myristinsäure. Zur Reindarstellung derselben aus dem Oxydationsprodukt wurde folgendermaßen vorgegangen. Zunächst wurde das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst und das Kaliumsalz dargestellt. Die wohlgetrocknete Salzmasse wurde nun mit Toluol extrahiert. Dabei ging weit über die Hälfte in Lösung. Auch hier konnte die in Lösung gegangene Substanz nicht krystallisiert erhalten werden. Das zurückbleibende Kaliumsalz wurde in das Lithiumsalz überführt, dieses abermals extrahiert und aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die ganze Operation mußte zweimal wiederholt werden, bevor man eine Säure erhielt, die bei 52·5° schmolz. Ein Gemisch gleicher Teile dieser Säure und reiner Myristinsäure (53°) zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Eine Titration bestätigte, daß wir es tatsächlich mit Myristinsäure zu tun haben.

Titration: 0·1530 *g* brauchen 6·6 cm^3 $^1/_{10}$ n. KOH.
Molekulargewicht ber. 230, gef. 232.

Der Rückstand der Petrolätherextraktion der 4,5-Ölsäure sollte die γ-Oxystearinsäure oder das derselben entsprechende Lakton enthalten. Bei der Untersuchung dieses Rückstandes zeigte es sich, daß derselbe noch ungesättigte Säuren enthält. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther (Siedepunkt 60 bis 80°) erhält man diesen Rückstand in Form kleiner glänzender Nadeln, die auch unter dem Mikroskop durchaus einheitlich aussehen. Trotzdem ist der Schmelzpunkt sehr unscharf bei 52 bis 60°. Es zeigte sich, daß das Jod der γ-Jodstearinsäure beim Kochen mit der alkoholischen Lauge auch teilweise durch die Gruppe OC_2H_5 ersetzt worden war. Eine Äthoxylbestimmung lieferte aber einen viel zu niedrigen Wert (2·8% C_2H_5O). Das Säuregemisch wurde nun in Alkohol gelöst und in die Lithiumsalze überführt. Doch führte weder fraktioniertes Krystallisieren derselben noch eine fraktionierte Fällung der Kaliumsalze mit Lithiumacetat zu einer Trennung dieses Gemisches. Weitere Reinigungsversuche mußten der geringen Menge halber aufgegeben werden.

Jodzahlen der isomeren Ölsäuren.

Die Jodzahlen wurden nach der Hübl'schen Methode bestimmt. Die zur Leerprobe verwendete Menge Jodlösung brauchte zur Entfärbung 43·64 cm^3 $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

0·268 *g* 2, 3-Ölsäure verbrauchten zum Zurücktitrieren des nicht absorbierten Jodes 41·81 cm^3 $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

0·1943 *g* 3, 4-Ölsäure verbrauchen dazu 41·65 cm^3 $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

0·2073 *g* 4, 5-Ölsäure verbrauchen dazu 39·24 cm^3 $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

Aus diesen Daten ergeben sich für die genannten Säuren folgende Jodzahlen:

2, 3-Ölsäure	9·04
3, 4-Ölsäure	16·27
4, 5-Ölsäure	26·96

Man sieht also, daß die Jodabsorption in dem Maße steigt, als die Doppelbindung vom Carboxyl wegrückt.

Die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Wasserstoff und Titantetrachloriddampf.

(II. Mitteilung.)

Über ein polymorphes Titantrichlorid

von

F. Böck und **L. Moser.**

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1913.)

Durch die Einwirkung der dunklen Entladungen auf ein vollkommen trockenes Gemisch von Wasserstoff und Titantetrachloriddampf entsteht bei gewöhnlicher Temperatur eine braune Substanz von lockerer Beschaffenheit, welche die Reaktionen des dreiwertigen Titans erkennen läßt und sich an der Luft sofort entzündet, wobei teilweise Bildung von Titantetrachlorid erfolgt. In der ersten Mitteilung[1] haben wir die Versuchsanordnung genau beschrieben, wodurch man auf dem oben geschilderten Wege diese braune Substanz, von uns als Primärprodukt bezeichnet, erhalten kann. Je nach seiner Darstellung enthält dieser Körper mehr oder weniger Titantetrachlorid adsorbiert, von dem er durch gelindes Erwärmen (auf zirka 100 bis 150°) im Vakuum befreit werden kann, wobei dann Violettfärbung des Rückstandes und Bildung des gewöhnlichen Titantrichlorids eintritt. Wie unsere Versuche ergeben

[1] Monatshefte für Chemie, *33* (1912), 971.

haben, war der Gehalt an Tetrachlorid im Primärprodukt ein ganz verschiedener, selbst dann, wenn zwei Versuche unter genau denselben äußeren Bedingungen ausgeführt wurden; hieraus und aus dem Umstand, daß der braune Stoff sonst alle Eigenschaften der $Ti^{\cdots}$-Stufe zeigt, vermuteten wir eine metastabile Modifikation des Titantrichlorids. Wir konnten uns überzeugen, daß die Umwandlung nur in einem Sinne möglich ist, da umgekehrt violettes Titantrichlorid keinerlei Neigung besitzt, wieder in die braune Form zurückzugehen oder etwa abgespaltenes Tetrachlorid neuerdings aufzunehmen. Unter Zugrundelegung dieser Beobachtungen glaubten wir, den Schluß ziehen zu dürfen, daß das Titantrichlorid Dimorphismus zeige, wobei die beiden Formen im Verhältnis der Monotropie zu einander stehen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, dieses Verhältnis auf Grund experimenteller Untersuchungen genauer zu prüfen. Ein wichtiges Kennzeichen polymorpher Modifikationen ist ihre Eigenschaft, identische Schmelzen, Lösungen oder Dämpfe zu geben. In unserem Fall konnte nur aus der gleichen violetten Färbung der wässerigen Lösungen der beiden Substanzen ein Wahrscheinlichkeitsschluß auf ihre Identität gezogen werden.

Bezüglich des Nachweises der Verschiedenheit der beiden Trichloride ist folgendes zu bemerken: Da unsere braune Substanz keinen Schmelzpunkt besitzt und überdies nicht von dem anhaftenden Titantetrachlorid befreit werden konnte, ohne daß dabei mindestens partielle Umwandlung in das violette Titantrichlorid erfolgte, und aus dem gleichen Grunde eine Bestimmung des Dampfdruckes zu keinem für das Primärprodukt charakteristischen Ergebnis führen konnte, mußten wir auf diese beiden Kennzeichen für Verschiedenheit verzichten. Die sonst noch gebrauchten physikalischen Konstanten, welche eine Differenzierung der verschiedenen polymorphen Modifikationen gestatten, wie das spezifische Gewicht und die Härte der betreffenden Form, sind wegen der Eigenart der braunen Substanz, die pyrophor, außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich ist und stets Tetrachlorid enthält, auch nicht zu verwenden.

Dagegen hofften wir, auf rein energetischem Wege zum Ziele zu gelangen, indem ein Unterschied im Energieinhalt der beiden Stoffe auf Isomerie im weiteren Sinne oder auf Polymorphie schließen läßt. (Wir wissen, daß jede Modifikation eine bestimmte Menge freier Energie besitzt, die dann bei der Umwandlung der einen Form in die andere eine plötzliche Änderung erfährt, welche sich z. B. durch Abgabe oder Aufnahme von Wärme äußern kann.) Ließ sich das Vorhandensein eines solchen Unterschiedes feststellen und zeigte es sich, daß beim Übergang der braunen in die violette Form eine Umwandlungswärme zu beobachten war, dann mußte im Hinblick auf die Identität der Lösungen der beiden Substanzen Polymorphie vorliegen. Allerdings erhofften wir uns keine große Umwandlungswärme, da wir zufolge früherer Versuche die Beobachtung gemacht hatten, daß der Übergang der braunen Form in die violette bei gewöhnlicher Temperatur mit nicht meßbarer Geschwindigkeit, also sicher außerordentlich langsam erfolgt. Aus diesem Grunde war dieser Weg von vornherein nicht sehr erfolgversprechend, um so mehr, als ja wegen der schwierigen Gewinnung der Substanz nur Mengen von 2 bis 3 *g* der Untersuchung zugeführt werden konnten. Dagegen war die Möglichkeit vorhanden, auf dem Umweg über die Bestimmung der Wärmetönung beim Auflösen der Substanzen in Wasser zu einem einwandfreien Ergebnis zu gelangen.

I. Apparat zur Darstellung von primärem Titantrichlorid.

Die Darstellung der Substanz geschah in einem Apparat, der gegenüber dem in der letzten Mitteilung auf p. 983 angegebenen wesentliche Verbesserungen aufwies. Die früher beschriebene Versuchsanordnung besaß den Hauptnachteil, daß der Draht, welcher die innere Belegung bildete, im Verlauf des Versuches ziemlich heiß wurde, wodurch dann das auf ihm niedergeschlagene braune Produkt zufolge Verlustes an Tetrachlorid Veränderungen erlitt, indem es zum Teil zufolge der lokalen Überhitzung in die violette Stufe übergehen konnte.

Einen Anhaltspunkt für diese Vermutung bildet das Ergebnis der beiden Analysen, welche von jener Darstellung

herrühren; wir fanden hier so wenig Tetrachlorid wie in keinem einzigen Falle vorher oder später; es ist zweifellos, daß eine partielle Zersetzung des Primärproduktes, welches sich am Draht festsetzte, stattgefunden hatte. Diesen Nachteil wollten wir in Zukunft daher dadurch vermeiden, daß wir als innere Belegung ein enges starkwandiges Kupferröhrchen anbrachten, durch welches die Zuleitung des Titantetrachlorid-Wasserstoffgemisches erfolgte und welches dadurch stets kühl gehalten werden konnte.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß das Kupfer bei den in Betracht kommenden Temperaturen weder von den Tetrachloriddämpfen noch vom entstandenen Reaktionsprodukt, mit dem es sich dicht überzog, noch auch vom Chlorwasserstoff merklich angegriffen wird, gaben wir dem Entladungsrohr die aus nebenstehender Fig. 1 ersichtliche Gestalt, welche es ermöglicht, das Abfüllen des an den Innenwänden des Reaktionsrohres und an der Oberfläche des Kupferrohres abgesetzten Primärproduktes in die für die weiteren calorimetrischen Untersuchungen dienenden Wägegefäße mit weitaus größerer Sicherung des notwendigen Luftabschlusses zu bewerkstelligen, als dies die in der ersten Mitteilung beschriebenen Reaktionsröhren gestatteten.

Der neue Apparat zur Darstellung des braunen Produktes besteht aus dem eigentlichen Entladungsrohr *C* mit 16 *mm* lichter Weite und 200 *mm* Länge, an welches oben das T-Stück *A*, dessen schwach verjüngtes Ende 1 *cm* in das Innere von *C* hineinragt, und unten das Gabelrohr *E* angeschmolzen sind. Durch den vertikalen Ast des T-Stückes *A* ist das Kupfereinleitungsrohr *K* mit einem Spielraum von etwa 1 *mm* eingeführt und erstreckt sich, möglichst zentral gestellt, bis etwa 2 *cm* vom unteren Ende des Entladungsrohres *C*. Es dient gleichzeitig als innere Elektrode für den Hochspannungsstrom; die äußere Belegung bildet das Kühlwasser, welches mit Hilfe des Kühlmantels *D* längs des Entladungsrohres *C* zirkuliert. Da es mit Rücksicht auf die unerwünschte Kondensation von Titantetrachlorid aus dem Wasserstoff-Dampfgemisch besser ist, die Kühlwassertemperatur einige Grade über der Zimmertemperatur zu halten, so wurde dieser Kühler nicht mit der

Wasserleitung betrieben, sondern sein Einleitungs- und Ableitungsansatz stand mit Hilfe weitlumiger Kautschuk-

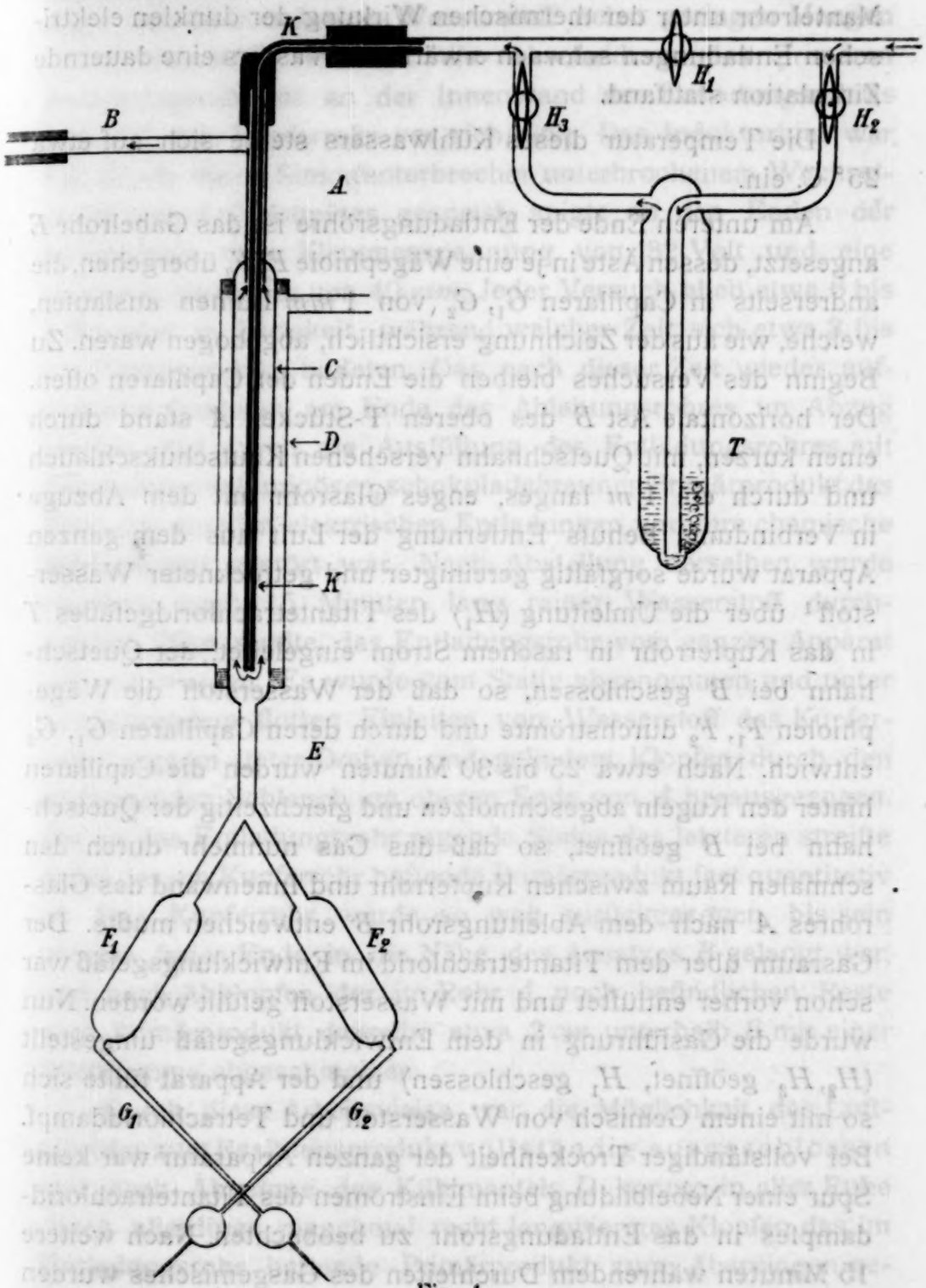


Fig. 1.

schläuche mit dem Bodentubus, beziehungsweise dem Hals einer größeren Flasche, die etwa 1 *m* über dem Apparat auf-

gestellt war, in der Weise in Verbindung, daß das ganze System luftblasenfrei blieb und durch den natürlichen Auftrieb des im Mantelrohr unter der thermischen Wirkung der dunklen elektrischen Entladungen schwach erwärmten Wassers eine dauernde Zirkulation stattfand.

Die Temperatur dieses Kühlwassers stellte sich auf etwa 25° C. ein.

Am unteren Ende der Entladungsröhre ist das Gabelrohr E angesetzt, dessen Äste in je eine Wägephiole F_1, F_2 übergehen, die andrerseits in Capillaren G_1, G_2 von 1 *mm* Lumen auslaufen, welche, wie aus der Zeichnung ersichtlich, abgebogen waren. Zu Beginn des Versuches bleiben die Enden der Capillaren offen. Der horizontale Ast B des oberen T-Stückes A stand durch einen kurzen, mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch und durch ein 1 *m* langes, enges Glasrohr mit dem Abzuge in Verbindung. Behufs Entfernung der Luft aus dem ganzen Apparat wurde sorgfältig gereinigter und getrockneter Wasserstoff[1] über die Umleitung (H_1) des Titantetrachloridgefäßes T in das Kupferrohr in raschem Strom eingeleitet, der Quetschhahn bei B geschlossen, so daß der Wasserstoff die Wägephiolen F_1, F_2 durchströmte und durch deren Capillaren G_1, G_2 entwich. Nach etwa 25 bis 30 Minuten wurden die Capillaren hinter den Kugeln abgeschmolzen und gleichzeitig der Quetschhahn bei B geöffnet, so daß das Gas nunmehr durch den schmalen Raum zwischen Kupferrohr und Innenwand des Glasrohres A nach dem Ableitungsrohr B entweichen mußte. Der Gasraum über dem Titantetrachlorid im Entwicklungsgefäß war schon vorher entlüftet und mit Wasserstoff gefüllt worden. Nun wurde die Gasführung in dem Entwicklungsgefäß umgestellt (H_2, H_3 geöffnet, H_1 geschlossen) und der Apparat füllte sich so mit einem Gemisch von Wasserstoff und Tetrachloriddampf. Bei vollständiger Trockenheit der ganzen Apparatur war keine Spur einer Nebelbildung beim Einströmen des Titantetrachloriddampfes in das Entladungsrohr zu beobachten. Nach weitere 15 Minuten währendem Durchleiten des Gasgemisches wurden endlich die dunklen Entladungen angestellt. Wenige Minuten

[1] Siehe I. Mitteilung, l. c., p. 973.

später verschwand, wie schon früher erwähnt, der dichte weiße Rauch am Ende des Ableitungsrohres und es entwich hier nur mehr der überschüssige Wasserstoff nebst geringen Mengen Chlorwasserstoff, während die Abscheidung des primären Reaktionsproduktes an der Innenwand des Entladungsrohres und auf dem Kupferrohr vor sich ging. Das Induktorium war mit durch einen Simonunterbrecher unterbrochenem Wechselstrom von 1·7 Ampères gespeist, zeigte an den Enden der Primärspule eine Klemmenspannung von 32 Volt und eine Funkenschlagweite von 40 *mm*. Jeder Versuch blieb etwa 6 bis 7 Stunden in Tätigkeit, während welcher Zeit sich etwa 3 bis 4 *g* Primärprodukt bildeten. Das nach dieser Zeit wieder auftretende Qualmen am Ende des Ableitungsrohres im Abzug bewies, daß durch die Ausfüllung des Entladungsrohres mit dem äußerst voluminösen, schokoladebraunen Primärprodukt das Spiel der dunklen elektrischen Entladungen und ihre chemische Wirksamkeit gestört war. Nach Abstellung derselben wurde nunmehr noch 15 Minuten lang reiner Wasserstoff durchgeleitet. Nun mußte das Entladungsrohr vom ganzen Apparat getrennt werden. Es wurde vom Stativ abgenommen und unter fortwährendem flotten Einleiten von Wasserstoff das Kupferrohr langsam unter Drehen und gelindem Klopfen durch den abdichtenden Schlauch am oberen Ende von *A* herausgezogen. Die in das Entladungsrohr ragende Spitze des letzteren streifte dabei das am Kupferrohr haftende Primärprodukt fast quantitativ ab. Das Kupferrohr wurde so weit zurückgezogen, bis sein unteres freies Ende in die Nähe des Ansatzes *B* gelangt war, und nach Abklopfen der im Rohr *A* noch befindlichen Reste vom Primärprodukt dasselbe etwa 2 *cm* unterhalb *B* mit einer Stichflamme abgeschmolzen.

Durch diese Arbeitsweise war die Möglichkeit des Luftzutrittes zum Reaktionsprodukt vollständig ausgeschlossen und nach Abnahme des Kühlmantels *D* konnte in aller Ruhe durch allerdings manchmal recht langwieriges Klopfen das im Entladungsrohr haftende Primärprodukt zum Abspringen gebracht und in ziemlich gleichförmiges Pulver verwandelt werden. Nach sorgfältigem Durchmischen wurde es sodann zu ungefähr gleichen Teilen in die Wägephiolen abgeklopft.

Für die späteren calorimetrischen Untersuchungen der Lösungswärme des Primärproduktes und des daraus durch Erhitzen hergestellten krystallinischen violetten Titantrichlorids war es noch notwendig, diese Wägephiolen zu evakuieren. Zu diesem Zwecke wurden die sorgfältig durch Abklopfen von jeder Spur Primärprodukt befreiten, zu den Wägeröhrchen führenden Gabelrohre durch Ausziehen in der Flamme[1] auf etwa 1 bis 2 *mm* Lumen verjüngt, hernach die abgeschmolzene Spitze von *A* eingefeilt und mit einem glühenden Glastropfen abgesprengt, dann sofort der zur Pumpe führende Vakuumschlauch darüber geschoben und evakuiert. Trotzdem der Apparat sonach einige Augenblicke mit der Atmosphäre in Berührung ist, braucht eine Schädigung der Substanzen in den Wägephiolen nicht befürchtet zu werden, weil die Sauerstoffspuren, die etwa in das Entladungsrohr eindringen, durch die an seiner Innenwand seiner ganzen Länge nach noch haftenden geringen Mengen vom Primärprodukt aufgenommen werden müßten und sicher nicht in die Wägephiolen gelangen können. Ist Vakuum im Apparat anzunehmen, dann werden die Phiolen an den verjüngten Stellen abgeschmolzen.

Nach mehrfachen Versuchen gelang es uns, durch einen kleinen Kunstgriff das immerhin mühsame und recht langwierige Abklopfen des Primärproduktes und seine Zerkleinerung wesentlich zu erleichtern. Schließt man nämlich vor Anschmelzen des Gabelstückes *E* an die Entladungsröhre ein etwa 4 *mm* breites und 25 *mm* langes Eisenblech (Uhrfeder) sowie fünf bis sechs Porzellankügelchen von 3 *mm* Durchmesser ein, welche Gegenstände während der Versuchsdauer im Vertikalschenkel des Gabelrohres zu liegen kommen, so läßt sich durch Auflegen des von *A* abgeschmolzenen Apparates auf einen Elektromagneten und langsames Hin- und Herbewegen unter gleichzeitigem Drehen das im Innern haftende Reaktionsprodukt sehr rasch und fast quantitativ abkratzen und hernach durch weiteres Drehen und Neigen des Rohres mit Hilfe der Kugeln sehr fein mahlen und durchmischen. Sämtliche für die calorimetrischen

[1] In allen diesen Fällen ist es natürlich notwendig, daß das Primärprodukt in genügender Entfernung von den heißen Glasteilen bleibt, damit nicht eine Zersetzung desselben eintritt.

Messungen verwendeten Präparate sind in dieser Weise magnetisch abgekratzt und durch die eingebaute Miniaturkugelmühle gemahlen worden.

Auf diese Weise war es uns gelungen, die außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz in einem einzigen Gefäß, in dem alle Operationen, wie Darstellung, Zerkleinern, Mischen, Wägen und endlich die calorimetrische Bestimmung des Titantrichlorids ausgeführt wurden, herzustellen, so daß wir die sichere Gewähr hatten, das Produkt in denkbar reinstem Zustande erzeugt und erhalten zu haben.

II. Versuche zur Bestimmung der Umwandlungswärme.

Zunächst versuchten wir die im Falle des Vorhandenseins einer Dimorphie zwischen braunem Primärprodukt und dem daraus beim Erhitzen auf 150 bis 200° entstandenen violetten Titantrichlorid zu erwartende Umwandlungswärme direkt zu bestimmen, und zwar in der Weise, daß wir die Temperatur-Zeitkurve beim Erhitzen eines kleinen Quecksilbercalorimeters mit Hilfe eines konstanten, durch einen Widerstandsdraht gesandten elektrischen Stromes aufnahmen. Zu diesem Zwecke wurde die evakuierte Phiole mit Primärprodukt an ein in halbe Grade geteiltes Thermometer (20 bis 200°) gebunden, beide in eine möglichst enge Eprouvette, welche außen mit einem asbestumklöppelten Konstantandraht dicht umwickelt war, versenkt und dieselbe dann mit Quecksilber gefüllt.

Dieses Calorimetergefäß wurde noch in ein versilbertes zylindrisches Dewargefäß gestellt und alle Zwischenräume mit Asbestwolle verstopft. Nun wurde ein konstanter Strom, dessen Stärke hinreichte, um die Temperatur des Calorimeterquecksilbers etwa innerhalb 30 bis 40 Minuten auf 200° C. zu bringen, durch die Heizspirale gesendet und die Temperatur von 30 zu 30 Sekunden notiert.

War während dieser Erhitzungsperiode die Umwandlung der Substanz in die stabile Modifikation unter Entwicklung von Wärme eingetreten, so mußte eine nach dem Wiederabkühlen dieses Calorimeters bis zur selben Anfangstemperatur unter ganz gleichen Bedingungen neuerlich aufgenommene Erhitzungskurve von der ersten abweichen, und zwar mußte sie

wegen Fehlens der Umwandlungswärme, für gleiche Zeiten niedrigere Temperaturordinaten aufweisen.

Bei der Durchführung dieses Versuches war jedoch ein sicherer Unterschied beider Kurven nicht zu bemerken, so daß wir von einer Wiedergabe derselben hier absehen können. Die Ursache könnte in der Geringfügigkeit der Umwandlungswärme, beziehungsweise in der doch verhältnismäßig groben Thermometerteilung gelegen sein.

Wir versuchten daher den verschiedenen Energieinhalt der beiden vermuteten Modifikationen auf dem Umwege der Lösungswärmen zu bestimmen.

III. Bestimmung der Lösungswärme.

Vorversuche mit einem Thomson'schen Calorimeter (zwei konzentrische Silbergefäße im Wassermantel, Beckmannthermometer und vertikaler Drahtrührung) ergaben, daß der Unterschied der Lösungswärmen der beiden Modifikationen jedenfalls nicht bedeutend sein könne und daß es besonderer Einrichtungen bedürfe, die Genauigkeit der Bestimmungen auf etwa $\pm$ 5 cal. zu erhöhen. Insbesondere erschien die Bestimmung des Wasserwertes des Calorimeters durch Rechnung, beziehungsweise mit der Calorifere für unsere Zwecke zu ungenau und es war auch eine bessere Rührung des Calorimeterwassers, als es von Hand aus mit dem Rührdraht möglich ist, notwendig. Im folgenden sollen daher vorher die nötigen Veränderungen der calorimetrischen Versuchsanordnung beschrieben werden, wie sie sich für diese Bestimmung als sehr praktisch erwiesen haben (Fig. 2).

Als mechanische Mischvorrichtung wurde in die Achse des Calorimetergefäßes G [1] ein Meyerhofer'scher Rührer eingebaut, bestehend aus einem an einen Stab angeschmolzenen gedrehten Glasstreifen SS, der innerhalb einer Glashülse H rasch rotierte. Letztere, unten ausgezackt, besitzt in der Höhe des Wasserspiegels drei Löcher und setzt sich in ein Glasrohr

[1] In der Figur ist nur das innere Gefäß gezeichnet; dies wurde im Abstand von etwa 1 *cm* von einem zweiten, einem dritten und weiter von einem Wassermantelgefäß umgeben.

fort, das die beiden Messinglager *L* für den Stab eingekittet enthält und gleichzeitig zur Befestigung am Stativ dient. Der

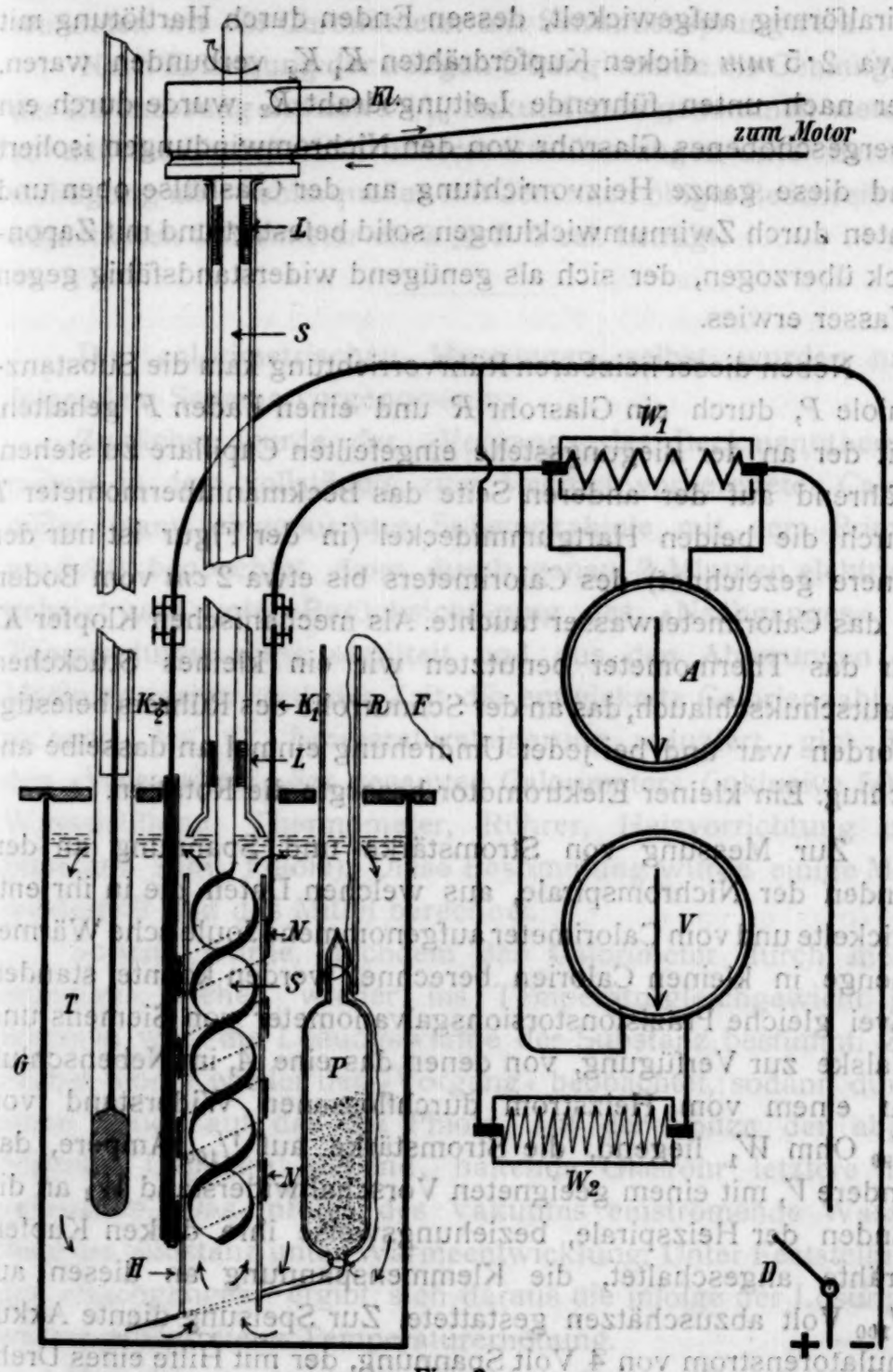


Fig. 2.

Schraubenrührer saugt die Flüssigkeit von unten an und wirft sie oben durch die Löcher radial aus. Ein Rotieren des Wassers tritt nur in geringem Maße ein; seine Oberfläche blieb daher

fast eben. Über die Außenseite der Glashülse war ein Nichrombband[1] N von 6·35 *mm* Breite, 0·1 *mm* Dicke und 20 *cm* Länge spiralförmig aufgewickelt, dessen Enden durch Hartlötung mit etwa 2·5 *mm* dicken Kupferdrähten K_1 K_2 verbunden waren. Der nach unten führende Leitungsdraht K_2 wurde durch ein übergeschobenes Glasrohr von den Nichromwindungen isoliert und diese ganze Heizvorrichtung an der Glashülse oben und unten durch Zwirnumwicklungen solid befestigt und mit Zaponlack überzogen, der sich als genügend widerstandsfähig gegen Wasser erwies.

Neben dieser heizbaren Rührvorrichtung kam die Substanzphiole P, durch ein Glasrohr R und einen Faden F gehalten, mit der an der Biegungsstelle eingefeilten Capillare zu stehen, während auf der anderen Seite das Beckmannthermometer T durch die beiden Hartgummideckel (in der Figur ist nur der innere gezeichnet) des Calorimeters bis etwa 2 *cm* vom Boden in das Calorimeterwasser tauchte. Als mechanischen Klopfer Kl für das Thermometer benutzten wir ein kleines Stückchen Kautschukschlauch, das an der Schnurrolle des Rührers befestigt worden war und bei jeder Umdrehung einmal an dasselbe anschlug. Ein kleiner Elektromotor besorgte die Rotation.

Zur Messung von Stromstärke und Spannung an den Enden der Nichromspirale, aus welchen Daten die in ihr entwickelte und vom Calorimeter aufgenommene Joule'sche Wärmemenge in kleinen Calorien berechnet werden konnte, standen zwei gleiche Präzisionstorsionsgalvanometer von Siemens und Halske zur Verfügung, von denen das eine A, im Nebenschluß zu einem vom Heizstrom durchflossenen Widerstand von $^1/_{99}$ Ohm W_1 liegend, die Stromstärke auf $^1/_{100}$ Ampère, das andere V, mit einem geeigneten Vorschaltwiderstand W_2 an die Enden der Heizspirale, beziehungsweise ihre dicken Kupferdrähte angeschaltet, die Klemmenspannung an diesen auf $^1/_{100}$ Volt abzuschätzen gestattete. Zur Speisung diente Akkumulatorenstrom von 4 Volt Spannung, der mit Hilfe eines Drehschalters D geschlossen und geöffnet werden konnte. Als

[1] Widerstandsmaterial von Driver-Harris Wire Co. Harrison, New Jersey, U. S. A.

Zeitmesser für die zur Wasserwertsbestimmung dienende, 2 Minuten dauernde elektrische Heizung des Calorimeters verwendeten wir ein Chronometer mit Sekundensprungwerk.

Nach Erlangung der nötigen Übung konnte die Genauigkeit der Zeitmessung auf etwa $^2/_{10}$ Sekunden angenommen werden, so daß die Unsicherheit unserer Bestimmungen unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen mit dem nach obiger Beschreibung adjustierten Calorimeter etwa $\pm$ 5·0 cal. beträgt.

Die calorimetrischen Messungen selbst wurden nach folgendem Schema vorgenommen:

Zunächst wurde der »Vorgang« des Beckmannthermometers in dem vollständig zum Versuch vorbereiteten Calorimeter (samt eingetauchter Substanzphiole mit dem Primärprodukt) beobachtet, dann durch genau 2 Minuten elektrisch geheizt und unter Berücksichtigung des »Nachganges« die Temperaturzunahme ermittelt und aus den Ablesungen der Meßinstrumente und der Zeit die entwickelte Calorienzahl berechnet. Auf 1° Temperatursteigerung reduziert, gibt dies den »Wasserwert« des gesamten Calorimeters (inklusive 500 *g* Wasserfüllung, Thermometer, Rührer, Heizvorrichtung und Substanz samt Phiole). Diese Bestimmung wurde einige Male wiederholt und das Mittel berechnet.

Sodann wurde, nachdem das Calorimeter durch mehrstündiges Stehen wieder ins Temperaturgleichgewicht gekommen war, die Lösungswärme der Substanz bestimmt. Zunächst wurde wieder der »Vorgang« beobachtet, sodann durch einen Druck auf das die Phiole, auf der Spitze der abgebogenen Capillare stehend, haltende Glasrohr letztere abgebrochen. Das infolge des Vakuums einströmende Wasser löste die Substanz unter Wärmeentwicklung. Unter Feststellung des »Nachganges« ergibt sich daraus die infolge der Lösungswärme eingetretene Temperaturerhöhung.

Man könnte nunmehr nach dem Auswaschen des Calorimeters und der Phiole und nach neuerlicher Beschickung mit 500 *g* Wasser eine abermalige Wasserwertsbestimmung mit elektrischer Heizung anschließen und aus der Differenz zwischen

dem ersten und diesem zweiten Wasserwert, dem als einzige Änderung am Apparat das Fehlen der Substanz zugrunde liegt, die spezifische Wärme derselben berechnen.

Wie jedoch ein diesbezüglicher Versuch und eine annähernde Überschlagsrechnung lehrten, ist die unvermeidliche Unsicherheit von etwa 5 Calorien weitaus größer als die infolge der spezifischen Wärme der Substanzen zu erwartenden Differenzen in den Wasserwerten des Apparates mit und ohne Substanz. Zur Bestimmung dieser physikalischen Konstante müßten mindestens 20 bis 30 *g* Substanz verwendet werden und auch dann, wenn wir diese Menge in unserem Apparat hätten erzeugen können, wäre das Resultat wahrscheinlich zweifelhaft gewesen, weil bei der voluminösen Beschaffenheit unseres Primärproduktes der Temperaturausgleich zwischen dem Pulver in der geschlossenen, ziemlich großen Phiole und dem Calorimeterwasser viel zu langsam erfolgt wäre.

Nunmehr wurde die Phiole samt abgebrochener Capillare und allen Splittern zurückgewogen, ihr inneres Volumen als Luftgewicht abgezogen und so das Gewicht der Substanz bestimmt.

Zur Berechnung der Wärmetönung beim Auflösen der Substanz in Wasser waren somit alle Grundlagen gegeben.

Genau der gleiche Vorgang wurde nun mit der zweiten Phiole (also von derselben Substanzdarstellung stammend) wiederholt, nur wurde ihr Inhalt vorher in die krystallinische Modifikation verwandelt. Zu diesem Zwecke legten wir die Phiole in einen kleinen Röhrenofen und erhitzten mehrere Stunden auf 150 bis schließlich 200°. Die Capillare ragte aus dem Ofen heraus, wurde gekühlt und das sich in der Kugel ansammelnde abdestillierte Titantetrachlorid samt einem längeren Capillarstück abgeschmolzen. Zur Gewichtsermittlung des Tetrachlorids wurde die Capillarspitze nun wieder abgebrochen, wobei die Kugel sich mit Luft füllte, und unmittelbar darauf neuerdings zugeschmolzen. Nun wurde gewogen und nach neuerlichem Öffnen der Capillare, Auswaschen und Trocknen das leere Tetrachloridgefäß zurückgewogen.

Aus dem Tetrachloridgewicht und jenem des violetten Trichlorids in der Phiole konnte dann das molare Verhältnis beider

Oxydationsstufen, wie es dem Primärprodukt zugrunde lag, berechnet werden.

Die dem abdestillierbaren Titantetrachlorid entsprechende Lösungswärme mußte noch von der Lösungswärme des Primärproduktes in Abzug gebracht werden und man erhält endlich auf diesem umständlichen Wege die Lösungswärme des praktisch nicht realisierbaren reinen Titantrichlorids der amorphen Modifikation frei von okkludiertem Tetrachlorid sowie jene des stabilen, violetten krystallinischen Trichlorids. Beide zeigen, wie die Resultate lehren, einen nicht unerheblichen Unterschied, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß tatsächlich bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Titantetrachloriddampf und Wasserstoff bei gewöhnlichen Temperaturen sich eine neue Modifikation von Titantrichlorid bildet, welche zum gewöhnlichen bisher bekannten Trichlorid im Verhältnis einer monotropen Dimorphie steht.

Ergebnisse von Versuchsreihe I.

(Substanz dargestellt am 3. April 1913).

Die Substanz in beiden Phiolen war feinst gepulvert, nicht klebrig und schön gleichmäßig braun gefärbt. Eine Phiole wurde in der oben beschriebenen Weise ins Calorimetergefäß gebracht und die Lösungswärme ihres Inhaltes (*A*) bestimmt. Der Inhalt der anderen Phiole (*B*) wurde vorerst in violettes Titantrichlorid übergeführt und das abdestillierte Titantetrachlorid (*C*) für sich zur Wägung gebracht.

Einwage *A*: 1·7080 *g* Titantrichlorid braun + Titantetrachlorid.
Einwage *B*: 1·3956 *g* Titantrichlorid violett.
Auswage *C*: 0·4173 *g* Titantetrachlorid oder 29·90% von *A*.

Es enthielt daher *A*: 1·1973 *g* $TiCl_3$ + 0·5107 *g* $TiCl_4$.

Das molare Verhältnis beider war:

$$TiCl_3 : TiCl_4 = 4 \cdot 29 : 1.$$

Die Resultate des Versuches I sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Bestimmung der Lösungswärme von *A* und *B*.

W_A = Wasserwert vom Röhrchen + Substanz *A* + Calorimeter + 500 *g* Wasser, ausgedrückt in kleinen Calorien.

W_B = Wasserwert vom Röhrchen + Substanz *B* + Calorimeter + 500 *g* Wasser, ausgedrückt in kleinen Calorien.

Δ_A = Temperaturerhöhung, bedingt durch die Lösungswärme von *A*, ausgedrückt in Graden Celsius.

Δ_B = Temperaturerhöhung, bedingt durch die Lösungswärme von *B*, ausgedrückt in Graden Celsius.

Δ = Beobachtete Veränderung der Temperatur im Calorimeter.

Versuch	W_A kl. Calorien	Δ Grad C.	Δ_A Grad C.	Versuch	W_B kl. Calorien	Δ Grad C.	Δ_B Grad C.
1	552·1	1·007	—	6	531·6	0·989	—
2	547·9	0·974	—	7	533·6	0·978	—
3	548·7	0·970	—	8	533·9	0·972	—
4	546·4	1·045	—	9	536·2	0·937	—
Mittel	548·8(±2·5)	—	—	Mittel	533·8(±2·0)	—	—
5	—	—	0·969	10	—	—	0·775

Zur Kennzeichnung des Verlaufes der calorimetrischen Versuche sollen im folgenden zwei Ausführungsbeispiele (Versuch 1 und Versuch 5) vollständig wiedergegeben werden. Bei diesen und allen folgenden Versuchen wurde getrachtet, die Temperatur des Wassermantels möglichst gleich der Zimmertemperatur zu halten, um den Gang des Thermometers zu vermindern.

t = Zeit in Minuten.
τ = Temperatur, abgelesen in Graden Celsius am Beckmannthermometer.
δ = Beobachtete Veränderung der Temperatur.

Versuch 1						Versuch 5								
W_A			W_A			Δ_A			Δ_A			Δ_A		
t	τ	δ	t	τ	δ	t	τ	δ	t	τ	δ	t	τ	δ
0	0·499	—	10	505	—4	0	1·022	—	10	944	72	20	945	—3
1	500	+1	11	500	—5	1	020	—2	11	965	21	21	941	—4
2	500	±0	12	496	—4	2	018	—2	12	970	5	22	938	—3
3	501	+1	13	491	—5	3	015	—3	13	970	±0	23	934	—4
4	502	+1	14	490	—1	4	011	—4	14	968	—2	24	930	—4
5	503	+1	15	487	—3	5	010	—1	15	963	—5	—	—	—
6	504	+1	16	482	—5	6	009	—1	16	959	—4	—	—	—
7	0·900	396	17	480	—2	7	007	—2	17	956	—3	—	—	—
8	1·400	500	18	478	—2	8	1·630	623	18	952	—4	—	—	—
9	509	109	19	475	—3	9	872	242	19	948	—4	—	—	—
$W_A = 552·1$ cal.; $\Delta = 1·007°$ C.						$\Delta_A = 0·9690°$ C.								
2·67 Volt; 7·26 Amp.														

Ergebnisse von Versuchsreihe II.

(Substanz, dargestellt am 15. April 1913.)

Die Lösungswärme des braunen Produktes (*D*) wurde wie bei I bestimmt, jene des violetten Stoffes (*E*) jedoch samt dem Tetrachlorid, das abdestilliert, aber beim Trichlorid belassen wurde (s. pag. 1844), gemessen.

Einwage *D*: 1·6833 *g* Titantrichlorid braun + Titantetrachlorid.
Einwage *E*: 1·7460 *g* Titantrichlorid violett + Titantetrachlorid.

Beide Substanzen enthielten 23·18% $TiCl_4$.

Tabelle II.

Bestimmung der Lösungswärme von *D* und *E*.

Versuch	W_D Calorien	Δ Grad C.	Δ_D Grad C.	Versuch	W_E Calorien	Δ Grad C.	Δ_E Grad C.
11	537·2	0·968	—	19	547·0	0·932	—
12	542·1	0·998	—	20	548·3	0·922	—
13	535·6	1·007	—	21	537·9	0·946	—
14	537·7	1·003	—	22	540·2	0·978	—
15	543·8	0·964	—	23	538·4	0·957	—
16	535·5	0·972	—	24	544·0	0·943	—
17	539·4	0·960	—	25	543·8	0·918	—
Mittel	538·7 (±4·0)	—	—	26	543·3	0·950	—
18	—	—	0·984	Mittel	542·9 (±5·0)	—	—
—	—	—	—	27	—	—	0·940

1. Besprechung der Ergebnisse der Tabelle I.

Unter Zugrundelegung der Resultate der Tabelle I und der früher angegebenen Einwagen ergab die Berechnung der Lösungswärmen für die beiden Substanzen *A* und *B* folgendes:

$W_A = 548{\cdot}8\ (\pm 2{\cdot}5)$, $\Delta_A = 0{\cdot}969°$ für 1·7080 *g* Primärprodukt *A*.

1·7080 *g* Primärprodukt bestanden aus 1·1973 *g* $TiCl_3$ braun + 0·5107 *g* $TiCl_4$. Molares Verhältnis: $TiCl_3$: $TiCl_4$ = 4·29 : 1.

Zur Bestimmung der Lösungswärme des braunen Titantrichlorids muß jene des Tetrachlorids in Abzug gebracht werden.

($TiCl_4$, aq)..... 57870 kleine Calorien (Thomson),

1 *g* $TiCl_4$, aq..... 304·68 kleine Calorien (Thomson).

Daher beträgt die Lösungswärme für 0·5107 *g* $TiCl_4$ 155·6 kleine Calorien.

548·8 × 0·969 = 531·8 kleine Calorien .....Lösungswärme für das Primärprodukt.

531·8 — 155·6 = 376·2 kleine Calorien.....Lösungswärme von 1·1973 *g* $TiCl_3$ braun, daher:

($TiCl_3$, braun, aq)..... 48540 kleine Calorien.

$W_B = 533 \cdot 8\ (\pm 2 \cdot 0)$, $\Delta_B = 0 \cdot 775°$ für $1 \cdot 3956\ g\ TiCl_3$, violett *B*.

Die abdestillierte Menge $TiCl_4$ betrug $0 \cdot 4173\ g = 29 \cdot 90\%$.

$533 \cdot 8 \times 0 \cdot 775 = 413 \cdot 7$ kleine Calorien ..... Lösungswärme für $1 \cdot 3956\ g\ B$ daher:

($TiCl_3$, violett, aq) ..... 45800 kleine Calorien.

Es ergibt sich demnach ein Energieunterschied pro 1 Mol jeder Verbindung von 2740 Calorien, d. h. das braune, primär entstehende Titantrichlorid besitzt eine um 2740 kleine Calorien größere Lösungswärme wie das violette Trichlorid. Dieses Resultat spricht für das Vorhandensein einer primären Form von größerem Energieinhalt.

2. Besprechung der Ergebnisse der Tabelle II.

Die physikalischen Eigenschaften des Pulvers waren dieselben, ebenso Stromstärke und Spannung am Inductorium während der Darstellung.

$W_D = 538 \cdot 7\ (\pm 4 \cdot 0)$, $\Delta_D = 0 \cdot 984°$ für $1 \cdot 6833\ g$ Primärprodukt *D*.

$1 \cdot 6833\ g$ Primärprodukt *D* bestanden aus $1 \cdot 2931\ g\ TiCl_3$ braun, + $0 \cdot 3902\ g\ TiCl_4$ oder $23 \cdot 18\%\ TiCl_4$.

Molares Verhältnis: $TiCl_3 : TiCl_4 = 6 \cdot 22 : 1$.

$538 \cdot 7 \times 0 \cdot 984 = 530 \cdot 1$ kleine Calorien .....Lösungswärme für das Primärprodukt.

$0 \cdot 3902 \times 304 \cdot 68 = 118 \cdot 9$ kleine Calorien.....Lösungswärme für $0 \cdot 3902\ g\ TiCl_4$.

$530 \cdot 1 - 118 \cdot 9 = 411 \cdot 2$ kleine Calorien ..... Lösungswärme für $1 \cdot 2931\ g\ TiCl_3$ braun, daher:

($TiCl_3$ braun, aq) ..... 49120 kleine Calorien.

$W_E = 542 \cdot 9\ (\pm 5 \cdot 0)$, $\Delta_E = 0 \cdot 940°$ für $1 \cdot 7460\ g\ TiCl_3$ violett + $TiCl_4$.

Die abdestillierte Menge $TiCl_4$ wurde volumetrisch bestimmt und auf Grund des bekannten spezifischen Gewichtes daraus seine Menge berechnet. Es wurden gemessen:

$0 \cdot 23\ cm^3\ TiCl_4$; Dichte von $TiCl_4$ (Thorpe) $= 1 \cdot 760$,

daher: $0 \cdot 23 \times 1 \cdot 760 = 0 \cdot 4048\,g\ TiCl_4$ oder $23 \cdot 18\%\ TiCl_4$

enthielt das violette Trichlorid bei der calorimetrischen Bestimmung und diese Lösungswärme ist von der gefundenen in Abzug zu bringen.

$542 \cdot 9 \times 0 \cdot 940 = 510 \cdot 3$ kleine Calorien ..... Lösungswärme für $1 \cdot 7460\,g\ E$.

$1 \cdot 7460\,g\ E = 1 \cdot 3412\,g\ TiCl_3$ violett $+ 0 \cdot 4048\,g\ TiCl_4$.

$0 \cdot 4048 \times 304 \cdot 68 = 123 \cdot 3$ kleine Calorien ..... Lösungswärme für $0 \cdot 4048\,g\ TiCl_4$.

$510 \cdot 3 - 123 \cdot 3 = 387 \cdot 0$ kleine Calorien ..... Lösungswärme für $1 \cdot 3412\,g\ TiCl_3$ violett, daher:

($TiCl_3$ violett, aq)..... 44570 kleine Calorien.

Auch bei dem zweiten Beispiel ergibt sich wieder ein größerer Energiegehalt der primären Form; er ist größer wie der früher bestimmte, sein Wert beträgt pro Mol Trichlorid 4550 kleine Calorien. Die Übereinstimmung der Werte der Lösungswärmen kann insofern als eine befriedigende bezeichnet werden, als die Berechnung der im zweiten Fall vorhandenen Menge Tetrachlorides nur auf volumetrischem Wege erfolgen konnte, indem das Destillat gemessen und dann wieder dem violetten Trichlorid beigefügt worden war. Die zweite Bestimmung ließ nur mit größerer Sicherheit den Schluß zu, daß ein tatsächlicher Unterschied im Energieinhalt der beiden Formen existiert, weil ja die calorimetrischen Messungen bei Gegenwart desselben prozentuellen Tetrachloridgehaltes ausgeführt worden waren. Wir erreichten demnach, relativ genommen, beim zweiten Versuche größere Genauigkeit; absolut genommen, besitzt jedoch das Ergebnis des ersten Versuches größere Schärfe, da hier das violette Trichlorid vollkommen frei von Tetrachlorid calorimetrisch untersucht wurde und die Menge des letzteren in einwandfreier Weise durch Wägung festgestellt worden war.

Auch diese beiden Versuche haben in Übereinstimmung mit den früheren dargetan, daß die vom braunen Trichlorid okkludierten Mengen Titantetrachlorid ganz verschiedene sein können, ein Umstand, der auch gegen das Vorliegen einer etwaigen Verbindung von Titantrichlorid mit Tetrachlorid oder gegen eine definierte Zwischenstufe spricht. Dies zeigt übersichtlich folgende kurze Zusammenstellung, in welcher das molare Verhältnis $TiCl_3 : TiCl_4$ zum Ausdruck gebracht wird:

Versuch 3[1]	1·27 : 1	Versuch 6	26·5 : 1
Versuch 4	1·8 : 1	Versuch 7	12·5 : 1
Versuch 5	5·28 : 1	Versuch 1[2]	4·29 : 1
	5·52 : 1	Versuch 2[2]	6·22 : 1

IV. Bestimmung der Lösungswärme von Titantetrachlorid.

Obgleich die molare Lösungswärme des Titantetrachlorids von Thomson[3] zu 57870 kleinen Calorien schon bestimmt wurde und wir alle unsere früheren Versuche, bei denen diese in Frage kam, unter Zugrundelegung des Thomson'schen Wertes berechnet haben, wollten wir trotzdem eine neuerliche Bestimmung dieser Zahl vornehmen. Die Ausführung der Versuche geschah in dem früher beschriebenen Calorimeter und unter Anwendung derselben Meßinstrumente. Da das Titantetrachlorid ein sehr hygroskopischer Körper ist, so mußte das Umfüllen in kleine Kügelchen sehr sorgfältig geschehen, damit das Tetrachlorid vollkommen wasserhell blieb und nicht etwa zufolge eintretender Hydrolyse durch kolloidale Titansäure getrübt erschien. Am besten für diesen Zweck eigneten sich sehr dünnwandige Kügelchen von etwa 8 bis 10 cm^3 Inhalt, an welche ein längeres, sehr enges Glasröhrchen angeschmolzen wurde, dessen Länge etwas mehr als die Höhe des inneren Calorimetergefäßes betrug. Diese Kügelchen kamen samt Luft und

[1] Die Versuche 3—7 stammen aus der I. Mitteilung l. c.

[2] Siehe p. 1842 und 1843.

[3] J. Thomson, Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen. Übersetzt von J. Traube, Stuttgart 1906, Verlag Enke.

Tetrachlorid in zugeschmolzenem Zustand zur Wägung und nach Bestimmung des Wasserwertes fand das Zerdrücken derselben mittels eines eingetauchten Glasrohres in ähnlicher Weise statt, wie dies früher beim Trichlorid ausführlich beschrieben ist. So hatten wir die Sicherheit, daß sich das Tetrachlorid sofort in der gesamten Wassermasse (500 *g*) verteilte und dadurch ein gleichmäßiges Ansteigen der Temperatur erzielt werden konnte. Nach Vollendung des Versuches wurden die Splitter auf einem Filter gesammelt, zurückgewogen und daraus die Größe der Einwage festgesetzt. Bei den mit dem Titantrichlorid angestellten calorimetrischen Versuchen wie auch bei den folgenden war das molare Verhältnis der angewandten Substanzmenge zum Wasser annähernd 1 : 2500 bis 3000, eine Verdünnung, die jedenfalls weitgehend genug gewählt ist, um vollständige Lösung in ganz kurzer Zeit zu bewirken. Allerdings war die Mischung bei den Versuchen mit dem Trichlorid möglicherweise nicht sofort eine vollkommene, da die durch den Rührer entstehenden Wirbelströme erst nach und nach die vollkommene Verteilung des gelösten Stoffes bewirken konnten; durch das vollständige Zertrümmern des Kügelchens beim Tetrachlorid war diese Möglichkeit jedoch gänzlich ausgeschlossen.

Einwagen an $TiCl_4$:

(1) 1·0127 *g* (2) 1·0195 *g*

$W_1 = 542 \cdot 7$ kleine Calorien $W_2 = 540 \cdot 9$ kleine Calorien

$\Delta_1 = 0 \cdot 586°$ $\Delta_2 = 0 \cdot 581°$

(3) 1·0201 *g*

$W_3 = 542 \cdot 5$ kleine Calorien

$\Delta_3 = 0 \cdot 583°$

Lösungswärmen, berechnet auf 1 *g* $TiCl_4$:

(1) 314·0 kleine Calorien, (2) 308·3 kleine Calorien,

(3) 310·06 kleine Calorien.

Daraus:

Mittel: = 310·8 kleine Calorien pro 1 *g* $TiCl_4$.

Tabelle III.

Bestimmung der Lösungswärme von $TiCl_4$.

W_n = Wasserwert vom Kügelchen + $TiCl_4$ + Calorimeter + 500 g H_2O.

Δ = Beobachtete Temperaturveränderung in Calorimeter.

Δ_n = Temperaturerhöhung, bedingt durch die Lösungswärme des $TiCl_4$.

Versuch	W_1 Calorien	Δ Grad C.	Δ_1 Grad C.	Versuch	W_2 Calorien	Δ Grad C.	Δ_2 Grad C.	Versuch	W_3 Calorien	Δ Grad C.	Δ_3 Grad C.
28	544·8	0·949	—	33	540·8	0·975	—	39	542·2	0·998	—
29	541·2	0·973	—	34	542·1	0·975	—	40	544·3	0·949	—
30	543·7	0·949	—	35	540·3	1·010	—	41	541·1	0·977	—
31	541·0	0·957	—	36	540·4	0·966	—	Mittel	542·5 (±1·5)	—	—
Mittel	542·7 (±2·0)	—	—	37	541·2	0·959	—	42	—	—	0·583
32	—	—	0·586	Mittel	540·9 (±1·0)	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	38	—	—	0·581	—	—	—	—

Thomson fand einen niedrigeren Wert: 304·68 kleine Calorien.

$(TiCl_4, aq)$	59.030 kleine Calorien (Böck, Moser)
	57.870 kleine Calorien (Thomson)

Der von uns gefundene Wert ist ein Mittelwert aus drei voneinander unabhängigen Bestimmungen und wir können keinen Grund für die Unstimmigkeit des von Thomson und von uns gefundenen Ergebnisses anführen.

Es ist möglich, daß Thomson die Wärmetönung, welche beim Lösen des Tetrachlorids in Wasser stattfindet, an einer Substanz gemessen hat, welche zufolge Anziehung von Luftfeuchtigkeit in geringem Maße hydrolysiert war. Das Präparat konnte trotzdem noch immer vollkommen klar gewesen sein, weil die primär entstehenden Hydrolysenprodukte (basische Titanchloride) im Tetrachlorid löslich sind.

Legt man den von uns gefundenen Wert der Lösungswärme für Titantetrachlorid den oben angeführten Zahlen für die Berechnung des Unterschiedes in der Lösungswärme der beiden Modifikationen zugrunde, so ergeben sich von den früher angeführten etwas verschiedene Werte.

Für das Produkt 1 vom 3. April:

$(TiCl_3$ braun, aq) ..... 48150 kleine Calorien (statt 48540),
$(TiCl_3$ violett, aq) ..... 45800 kleine Calorien (statt 45800).

Für das Produkt 2 vom 15. April:

$(TiCl_3$ braun, aq) ..... 48837 kleine Calorien (statt 49120),
$(TiCl_3$ violett, aq) ..... 44287 kleine Calorien (statt 44570).

An der grundlegenden Bedeutung dieser Werte, welche sie für das Verhältnis der beiden Formen zueinander besitzen, wird selbstverständlich durch diese Verschiedenheit nichts geändert.

Wir glauben, durch unsere Versuche den Nachweis der Existenz eines polymorphen Titantrichlorids erbracht zu haben, welches, da die Umwandlung nur im Sinne

$$TiCl_3 \text{ braun} \rightarrow TiCl_3 \text{ violett},$$

möglich ist, im Verhältnis der Monotropie zum violetten, bekannten Trichlorid steht.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Den Herren Professoren Dr. M. Bamberger und Dr. G. Vortmann sind wir wieder für ihr Entgegenkommen zu aufrichtigem Dank verpflichtet; ebenso sprechen wir der Firma de Haen in Seelze bei Hannover unseren Dank aus für die abermalige geschenkweise Überlassung reinsten Titantetrachlorids.

Studien über Adsorption in Lösungen.

VI. Abhandlung:

Der Verteilungssatz

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

van't Hoff[1] und Nernst[2] haben auf theoretischem Wege gezeigt, daß das Henry'sche Gesetz nur dann gültig sein kann, wenn das Molekulargewicht des zur Verteilung gebrachten Stoffes bei dem Übergang von einer Phase zur anderen konstant bleibt; wenn dies nicht der Fall ist, dann müssen Potenzen angewendet werden und man gelangt zu einer Formel, welche mit der schon früher von Boedecker für Adsorptionen angewendeten Formel identisch ist. Diese Erweiterung des Henry-schen Gesetzes, welche Jakowkin[3] das potenzierte Henry-sche Gesetz nennt, ist von Nernst (l. c.) auch experimentell für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln bestätigt worden.

Als dann später von anderer Seite[4] gefunden worden war, daß beim substantiven Färben eine Verteilung des Farbstoffes zwischen Farbbad und Faser gemäß der Boedecker'schen

---

[1] Zeitschr. für physik. Chem., *5*, 322.

[2] Ib., *8*, 110 (1891).

[3] Ib., *18*, 585.

[4] Georgievics, Monatshefte für Chemie, 1894, p. 705; siehe auch ib., 1895, p. 245.

Verteilungsformel stattfindet, erschien es möglich, daß das obige Lösungsgesetz auch auf diese Vorgänge anwendbar sein könnte. O. N. Witt[1] hatte ja auch schon früher die Ansicht vertreten, daß Färbungen starre Lösungen des Farbstoffes in der Faser wären. Nun war das x der Boedecker'schen Formel $\frac{\sqrt[x]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}} = K$ bei den zuerst untersuchten Färbevorgängen stets > 1 und man hätte daraus zu folgern gehabt, daß bei dem Übergang des Farbstoffes aus dem Farbbad in die Faser ein Zerfall desselben in einfachere Moleküle stattfindet.[2] Bald darauf wurde jedoch von J. Walker und J. Appleyard[3] gefunden, daß bei der Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Seide ein $x = 2 \cdot 7$ angewendet werden muß, um einen konstanten Ausdruck der Verteilungsformel zu erhalten, ein Resultat, das nicht mehr im Sinne des erwähnten Gesetzes gedeutet werden konnte, da Pikrinsäure in Wasser monomolekular gelöst ist und ein weiterer Zerfall derselben in einfachere Moleküle daher nicht möglich ist. Zu dem gleichen Ergebnis führen auch die Resultate früherer Verteilungsversuche, bei welchen an Stelle einer Faser andere starre Körper, wie Kohle oder Stärke angewendet worden waren. So würde die Anwendung der Theorie der starren Lösungen, beziehungsweise des potenzierten Henry'schen Gesetzes auf den Fall Kohle-Kohlendioxyd[4] ergeben, daß Kohlendioxyd in der Kohle ein kleineres Molekulargewicht als im Gaszustand besitzt und bei der von F. W. Küster[5] eingehend studierten Verteilung von Jod zwischen Stärke und wässeriger Jodkaliumlösung müßte angenommen werden, daß in der jodreicheren Stärke das Molekulargewicht des Jods zehnmal kleiner wäre als in der wässerigen Jodkaliumlösung. Es führt dies also zu unmöglichen Molekelwerten und man war daher genötigt, den Vorgang, welcher bei der Verteilung eines Stoffes zwischen

[1] Dr. Lehne's Färberzeitung, 1890/91, p. 1.

[2] Monatshefte für Chemie, 1894, p. 713.

[3] Journ. of the Chem. Soc., 1896, p. 1334.

[4] Chappuis, Ann. de Phys., N. F. *12*, 161; siehe auch Bodländer, Neues Jahrb. f. Min., Geol. und Paläontol., XII. Beilageband 1899, p. 84.

[5] Liebig's Ann., *283*, 360 (1894).

zwei Phasen stattfindet, von welchen die eine starr ist, als verschieden von jenem aufzufassen, bei welchem zwei Flüssigkeiten als Verteilungsmittel angewendet werden; der erstere war schon früher Adsorption genannt worden, der zweite galt als eine reine Lösungserscheinung.

Diese beiden Vorgänge zeigen aber doch eine so auffallende Ähnlichkeit, daß man an eine prinzipielle Verschiedenheit derselben schwer glauben kann, wenn auch die Gründe, die zu einer Scheidung derselben geführt haben, sehr überzeugend sind. Wenn man also auch zugeben muß, daß die dem potenzierten Henry'schen Gesetz gegebene Auslegung auf Verteilungen bei fester Phasengrenze nicht anwendbar ist, so bleibt noch immer eine zweite Möglichkeit, daß nämlich das genannte Lösungsgesetz in seiner gegenwärtigen Form auch für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten nicht allgemein gültig sein könnte.

Die über diesen Gegenstand vorhandene umfangreiche Literatur,[1] welche wir namentlich Nernst und seinen Schülern zu verdanken haben, zeigt auch tatsächlich neben solchen Fällen, die der genannten Theorie entsprechen, auffallende Ausnahmen, welche sich den hier zur Anwendung gebrachten theoretischen Voraussetzungen nicht fügen wollen.

Die Art, wie man solche Fälle zu behandeln pflegt, möge aus folgendem Beispiel ersehen werden: Wenn sich ein Stoff A zwischen Benzol und Wasser gleichmäßig, im Sinne des Henry'schen Gesetzes, verteilt, dann gilt die Formel $\frac{C_b}{C_w} = K$, wobei C_b seine Konzentration in Benzol, C_w die Konzentration in Wasser nach der Verteilung und K eine Konstante bedeutet. Wenn aber die Verteilung der Formel $\frac{C_w^2}{C_b} = K$ entspricht, dann wird angenommen, daß A in Benzol mit doppeltem, in Wasser mit einfachem Molekulargewicht gelöst ist und es wird diese Folgerung durch kryoskopische Bestimmungen des Molekulargewichtes von A in den angewendeten Lösungsmitteln gestützt.

[1] Eine sehr dankenswerte Zusammenstellung derselben findet man in der Schrift von Prof. Dr. W. Herz: »Der Verteilungssatz«, Stuttgart, Verlag von F. Enke, 1909.

Nun ist aber, wie besonders Auwers[1] hervorgehoben hat, bisher keineswegs bewiesen, daß die, namentlich bei Verbindungen von saurem Charakter beobachteten kryoskopischen Anomalien wirklich auf einer Zusammenlagerung von mehreren Einzelmolekülen zu komplizierteren beruht; auch führt mitunter die kryoskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung, speziell bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, zu unerklärlichen Resultaten.[2] Die oben angeführte Schlußfolgerung stützt sich somit auf eine hypothetische Voraussetzung. In einigen Fällen mußte noch eine zweite Annahme gemacht werden, um die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu ermöglichen. Wenn nämlich der zur Verteilung gebrachte Stoff *A* in Wasser merklich elektrolytisch dissoziiert ist, dann wurde auch dieser Umstand berücksichtigt, und zwar in der Weise, daß man nur den nicht dissoziierten Anteil von *A* in Rechnung brachte, wobei man demnach die Annahme machte, daß bei der Verteilung nur jener Teil von *A* in der wässerigen Schichte (in welcher die elektrolytische Dissoziation stattfindet) in Betracht komme, welcher aus nicht dissoziierten Molekülen besteht. Daß aber diese Annahme nicht immer ausreicht, ergibt sich aus einer sehr interessanten Arbeit, die A. Hantzsch und F. Sebald über den Zustand wässeriger Ammoniak- und Aminlösungen[3] ausgeführt haben. Es zeigte sich, daß beim Schütteln wässeriger Ammoniaklösungen mit Chloroform unter Zusatz wechselnder Mengen von Chlorammonium in allen Fällen gleich viel Ammoniak in das Chloroform übergeht, gerade so, als ob Chlorammonium gar nicht vorhanden gewesen wäre! Es hätte doch bei Gegenwart des letzteren infolge Zurückdrängung der Dissoziation mehr Ammoniak gelöst werden sollen. Ebenso ergab sich bei der Verteilung von Piperidin zwischen Wasser und Benzol, daß eine Vermehrung

[1] Zeitschr. für phys. Chem., *21*, p. 376, *30*, p. 301.

[2] Ad. Grün, Über die Konsistenz- und Schmelzpunktsanomalien bei Fetten. Ber., 1912, p. 3691. Es hatte auch schon Beckmann betont, daß hier Benzol als Lösungsmittel nur mit besonderer Vorsicht anzuwenden ist. Zeitschr. für phys. Chem., *2*, p. 742.

[3] Zeitschr. für phys. Chem., *30*, p. 258.

der Piperidiniumionen (durch Zusatz von Piperidiniumchlorid) keinen Einfluß auf die Verteilung dieser Base hatte.

Dies scheint dafür zu sprechen, daß die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten durch seine Gesamtmenge und nicht durch einen Bruchteil derselben bedingt wird. Die Annahme, daß hierbei nur der nicht dissoziierte Anteil in Rechnung zu bringen ist, wird auch bei Betrachtung der folgenden Fälle recht zweifelhaft:

F. Jüttner[1] hatte konstatiert, daß der bei der Verteilung von Salpetersäure zwischen Wasser und Äther resultierende inkonstante Teilungskoeffizient auch bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation der Salpetersäure in Wasser nach derselben Richtung inkonstant bleibt und daß auch die Annahme einer teilweisen Assoziation der Säuremolekel im Äther zu keiner Konstanz führt.

In manchen Fällen hat man schließlich auch auf den Zerfall von Doppelmolekeln in der Kohlenwasserstoffphase Rücksicht genommen. Bei der Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Toluol[2] führte aber auch dieses Hilfsmittel zu keiner Konstanz des Verteilungskoeffizienten.

Die bisherige Interpretation des Vorganges, welcher bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten stattfindet, ist demnach nicht durchwegs befriedigend und sie reicht noch weniger aus, wenn man die Rolle, welche die Temperatur hierbei spielt, in Betracht zieht. Wie nämlich Hantzsch und A. Vagt[3] konstatiert haben, tritt bei Erhöhung der Temperatur in manchen Fällen eine Änderung des Teilungskoeffizienten ein, die weder durch die Annahme von Doppelmolekelbildung oder eines Molekelzerfalles des zur Verteilung gebrachten Stoffes, noch durch eine Verschiebung des Dissoziationsgrades in der wässerigen Lösung erklärt werden kann. Nach Hantzsch kann es sich in diesen Fällen nur um eine chemische Beeinflussung des verteilten Stoffes durch eines der beiden Lösungsmittel handeln. Bei der Verwendung von Wasser wäre demnach die Bildung von Hydraten anzunehmen.

---

[1] Zeitschr. für physik. Chem., *38*, 74.

[2] W. Herz und H. Fischer, Ber., *38*, p. 1142.

[3] Zeitschr. für physik. Chem., *38* (1901), 705.

Zu einer direkten Untersuchung der Frage, ob die Art der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten wirklich von der Molekulargröße derselben in diesen bedingt wird, schien die folgende Überlegung geeignet zu sein: Eine anormale Verteilung kennzeichnet sich dadurch, daß das x der Verteilungsformel größer als 1 wird und es müßte sich, wenn die erwähnte Abhängigkeit dieser Erscheinung von einer Assoziation des verteilten Stoffes in einer der beiden flüssigen Phasen wirklich besteht, auch der Betrag dieser Assoziation oder das Verhältnis des einfachen Molekulargewichtes zu dem kryoskopisch ermittelten, das der Kürze halber mit k. A. (kryoskopische Anomalie) bezeichnet werden soll, in gleicher Weise ändern. Mit andern Worten: Es müßten die ermittelten x-Werte und die k. A.-Werte bei zunehmender Konzentration wachsen, und zwar in gleichem Maße.

Zur experimentellen Untersuchung der Frage mußten daher mehrere Stoffe, und zwar solche, die sich chemisch möglichst nahestehen, gewählt werden und da bereits früher die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol untersucht worden ist, so war es naheliegend, diese Untersuchung auf Buttersäure und Ameisensäure auszudehnen.

Bezüglich der Ausführung der nachstehend mitgeteilten Verteilungsversuche sei folgendes bemerkt: Sämtliche Versuche sind in einem kleinen Scheidetrichter bei einer Temperatur von 13 bis 15° C. durchgeführt worden. Die quantitativen Bestimmungen der Säure nach dem Versuche[1] lassen sich in der wässerigen Schichte genauer als in der Benzolschicht durchführen.[2] Wenn aber der größte Teil der Säure in Wasser geht, dann ist — namentlich bei höheren Konzentrationen (Ameisensäureversuche!) — die Bestimmung des geringen Teiles derselben, der sich im Benzol befindet, maßgebender. In solchen Fällen ist es auch schwer, bei mehrmaliger Wiederholung desselben Versuches gut übereinstimmende Werte für den Verteilungskoeffizienten zu erhalten und es ist daher eine in diesem Falle etwa stattfindende normale Verteilung leichter

[1] Titriert mit $^1/_{10}$ n. Lauge und Phenolphthalein.

[2] Die Bestimmungen der Säure in der Benzolschicht ergaben bei Buttersäure stets zu niedrige Resultate.

zu erkennen, wenn man den Säuregehalt der zwei Flüssigkeitsschichten in Prozenten in bezug auf die Gesamtmenge der angewendeten Säure ausdrückt.[1]

Da weiters beim Vermischen von Wasser mit den genannten Säuren Volumänderungen eintreten, so ist bei Berechnung der Titrationsresultate[2] auch auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen. Diese Volumänderungen müssen direkt bestimmt werden, da sie sich nicht berechnen lassen.[3] Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle I.

Verteilung von Buttersäure zwischen Wasser und Benzol.[4]

150 cm^3 Benzol, 25 cm^3 Wasser.

Nummer des Versuches	Buttersäure angewendet	Buttersäure nach dem Versuch in Wasser in Gramm	Buttersäure nach dem Versuch in Wasser in Prozent	Buttersäure nach dem Versuch in Benzol[5] in Gramm	Buttersäure nach dem Versuch in Benzol[5] in Prozent	x-Werte	Mittel der x-Werte
1	2·0044	0·2401	11·98	1·7643	—	$x_{1/2} = 1·896$	$x = 1·82$
2	2·9968	0·3003	10·03	2·6965	—	$x_{2/3} = 1·799$	
3	3·5028	0·3288	9·39	3·174	—	$x_{3/4} = 1·88$	
4	4·0088	0·3544	8·85	3·6544	—	$x_{4/5} = 1·696$	
5	4·5342	0·3821	8·4	4·1521	—		

[1] Daß diese Art, die Resultate von Verteilungsversuchen auszudrücken, manche Vorteile bietet, habe ich schon früher (Monatshefte für Chemie, 1911, p. 1081) betont.

[2] Es wurden aliquote Teile der betreffenden Schichte titriert und die Resultate auf das Volumen der ganzen Schichte berechnet.

[3] Diese Korrektion ist nur bei der wässerigen Schichte angewendet worden, da diese aus praktischen Gründen viel kleiner als die Benzolschicht sein mußte.

[4] Diese Versuche sind jenen, die Nernst (l. c.) mit Essigsäure durchgeführt, angepaßt; die Resultate beider Versuchsreihen sind daher vergleichbar.

[5] Diese Werte sind aus der Differenz bestimmt.

Tabelle II.

Molekulargewichtsbestimmung von Buttersäure in Benzol.[1]

Ausgeführt von Dr. Siegfried Fischl.

Buttersäuremolekulargewicht = 88.

	Prozentgehalt	Erniedrigung	Molekulargewicht
1	0·62	0·193	161·5
2	2·07	0·647	164
3	6·085	1·89	171
4	10·83	3·415	178

Tabelle III.

Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Benzol.

150 cm^3 Benzol, 25 cm^3 Wasser.

Nummer des Versuches	Ameisensäure angewendet Gramm	nach dem Versuch in Wasser Gramm	in Wasser Prozent	in Benzol Gramm	in Benzol Prozent
1	1·032	1·0163	98·5	—	—
2	1·57	1·5389	98·02	—	—
3	1·8216	1·7998	98·7	0·0237	1·3
4	2·143	—	98·57[2]	0·03066	1·43
5	2·4	2·3532	98·5	—	—
	2·4	2·378			
6	3·888	—	98·4[2]	0·066	1·7
	3·888	—		0·058	1·52
7	5·9873	5·874	98·1	0·1143	1·9
8	7·9736	7·8357	98·3	0·1381	1·73

[1] Die angewendeten Konzentrationen entsprechen dem Beckmann'schen Versuch Nr. 1 bis 5 mit Essigsäure (Zeitschr. für physik. Chem., *2*, 729).

[2] Gerechnet aus der Konzentration in Benzol.

Die Verteilung der Ameisensäure zwischen Wasser und Benzol entspricht demnach dem einfachen Henry'schen Gesetz. Da die Benzolkonzentrationen bei diesen Versuchen sehr klein sind, so können die von Hentschel[1] ermittelten kryoskopischen Daten nicht verwendet werden; es wurde daher eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bei einer Lösung von Ameisensäure in Benzol ausgeführt, welche dem Versuch Nr. 8 der Tabelle III entsprach.

Tabelle IV.

Molekulargewichtsbestimmung von Ameisensäure[2] in Benzol.

Ausgeführt von A. Dietl.

Gramm Ameisensäure in 100 cm^3 Benzöl	Δ (Mittel aus 5 Versuchen)	Molekulargewicht	k. A.
0·1053	0·067	89·4	1·9

Ameisensäure ist daher auffallenderweise auch in sehr verdünnter benzolischer Lösung stark assoziiert.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen x-Werte von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure und ihre k. A.-Werte zusammengestellt.

Tabelle V.

Säure	Mittlere x-Werte	k. A.
Ameisensäure	1	1·9
Essigsäure	1·72[3]	1·94
Buttersäure	1·82	1·86[4]

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *2*, 310.

[2] Die verwendete Ameisensäure war ein Präparat von Trommsdorff, bezeichnet als Acid. form. pur. cryst., welches zufolge seines spezifischen Gewichtes einen Gehalt von 99% besaß; dasselbe wurde destilliert und nur die ersten Destillate verwendet.

[3] Gerechnet aus den Versuchen von Herz und Fischer, Ber., *38*, 1140.

[4] Gerechnet aus den Versuchen von Beckmann, Zeitschr. für physik. Chem., *2*, 729 und jenen von S. Fischl (siehe oben Tabelle II) für äquimolekulare Benzolkonzentrationen.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die nach der Theorie zu erwartende Beziehung zwischen den x- und den k. A.-Werten nicht vorhanden ist. Es zeigt sich zunächst, daß diese Werte bei Essigsäure und Buttersäure nicht einmal parallel laufen. Ein weiterer Widerspruch mit der Theorie zeigt sich bei Ameisensäure; denn wenn auch der angegebene k. A.-Wert nur für die höchste der bei den Verteilungsversuchen erhaltenen Benzolkonzentrationen Geltung hat, so muß doch aus demselben geschlossen werden, daß Ameisensäure auch in noch verdünnterer Benzollösung in erheblichem Maße assoziiert ist, während die Verteilungsversuche ein Abweichen vom Henry'schen Gesetz nicht erkennen lassen. Noch schwerwiegender erscheint aber ein anderer Umstand, der sich aus dem Vergleich der Einzelwerte für die x und k. A. bei ein und derselben Säure ergibt. Betrachtet man nämlich die in Tabelle I angeführten x-Werte für Buttersäure, so erkennt man, daß diese, ebenso wie die einzelnen x-Werte für die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol, die in den folgenden Tabellen VI und VII zusammengestellt sind, in unregelmäßiger Weise um einen Mittelwert schwanken, während sie der Theorie nach bei steigender Konzentration steigen müßten.

Tabelle VI.

Gerechnet aus den Verteilungsversuchen von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol von Nernst, l. c.

Essigsäure in 100 g Benzol	x-Werte, gerechnet aus je zwei nebeneinanderliegenden Versuchen
0·137—0·473 g	$x_{1/2} = 2·02$ $x_{2/3} = 1·58$ $x_{3/4} = 1·6$ Mittel . . . . . 1·73

Tabelle VII.

Gerechnet aus den Verteilungsversuchen von W. Herz und Fischer, Ber., 38, 1140, für Essigsäure, Benzol, Wasser.

Essigsäure in 100 cm^3 Benzol	x-Werte, gerechnet aus je zwei nebeneinanderliegenden Versuchen
0·0954—5·4 g ..	$x_{1/2} = 1{\cdot}44$
	$x_{2/3} = 1{\cdot}67$
	$x_{3/4} = 1{\cdot}98$
	$x_{4/5} = 1{\cdot}65$
	$x_{5/6} = 1{\cdot}87$
	Mittel ..... 1·72

Während bekanntlich die k. A.-Werte in allen Fällen mit steigender Konzentration von Versuch zu Versuch größer werden, ist ein solcher Gang bei den x-Werten nicht vorhanden und die den Tabellen VI und VII zugrundeliegenden Verteilungsversuche von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol ergaben trotz der großen Verschiedenheit der Benzolkonzentrationen ein gleich großes x als Mittelwert. Ähnliche Verhältnisse findet man auch in anderen Fällen, die in einer nächsten Abhandlung mitgeteilt werden sollen.

Die x-Werte können daher nicht einfach in der durch den »Verteilungssatz« geforderten Weise von den k. A.-Werten bedingt sein. Es kann also die Art der Verteilung der untersuchten Säuren zwischen Wasser und Benzol von den kryoskopisch ermittelten Molekulargewichten derselben in diesen Flüssigkeiten nicht (oder nicht ausschließlich) bedingt sein, woraus man weiters schließen muß, daß die Lösungsgesetze auf die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten ebensowenig wie auf die Verteilung eines Stoffes zwischen Wasser und einem starren Körper in allen Fällen angewendet werden können.

Zwischen diesen beiden Vorgängen scheint kein prinzipieller Unterschied zu bestehen und es wären

demnach auch jene Fälle, bei welchen eine anormale Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten stattfindet, als Adsorptionserscheinungen aufzufassen. Hierzu muß aber bemerkt werden, daß wohl nicht alle jene Vorgänge, welche man heute wegen ihrer formalen Übereinstimmung als Adsorptionen bezeichnet, in allen Fällen identisch sein dürften. Maßgebend wird hier die Natur des Adsorbens sein, denn man wird nicht voraussetzen können, daß die Aufnahme von Stoffen etwa durch Wolle, einem quellbaren Gebilde, dem analogen Vorgang bei Kohle als Adsorbens in allen Stücken gleich sein wird.

Es ist an die Möglichkeit, daß Wasser als Adsorbens fungieren könnte, bisher nicht gedacht worden, weil man offenbar zu sehr daran gewöhnt war, die Adsorption als eine Oberflächenerscheinung zu betrachten. Nachdem aber kürzlich gezeigt worden ist,[1] daß eine andere Auffassung der Adsorption bei Wolle nicht nur möglich ist, sondern sogar den experimentell ermittelten Tatsachen besser entspricht als die bisher geltende und es andrerseits geglückt war, in den x-Werten der Verteilungsformel ein Mittel zur Untersuchung von Adsorptionen zu erkennen,[2] erscheint es jetzt möglich und geboten, zu untersuchen, ob nicht auch die anormale Verteilung von Stoffen zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln, die man bisher als reine Lösungserscheinungen aufgefaßt hatte, auf einer Adsorption beruhen.

Die formale Ähnlichkeit dieser Vorgänge ist in der Tat eine sehr große; sie zeigt sich in folgenden Punkten:

1. Eine anormale Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln findet, soweit bekannt, immer nur dann statt, wenn das eine derselben Wasser oder eine Verbindung vom Wassertypus, die andere ein Kohlenwasserstoff oder eine andere chemisch indifferente Verbindung ist,[3] und die bei steigender Konzentration eintretende Hemmung der

[1] Georgievics, Monatshefte für Chemie, 1913, V. Abhandlung, p. 751.

[2] Georgievics, Monatshefte für Chemie, 1913, IV. Abhandlung, p. 733.

[3] Diese wichtige Tatsache ist schon von Hantzsch, Zeitschr. für physik. Chem., *38* (1901), p. 705, konstatiert worden.

Aufnahme des zur Verteilung gebrachten Stoffes tritt immer nur bei jenem Lösungsmittel ein, bei welchem die größere chemische Affinität angenommen werden muß. Wenn also z. B. ein Stoff zwischen Wasser und Benzol verteilt wird, dann werden die in das Wasser übergehenden Anteile dieses Stoffes bei steigender Konzentration allmählich relativ kleiner werden. Es tritt also auch hier, wie bei der Adsorption, eine Hemmung der Aufnahme ein, und zwar immer nur beim Wasser, nie aber in der Benzolschicht.

2. In beiden Fällen, sowohl bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln, wie bei der Adsorption, entspricht die Art der Verteilung der Boedecker'schen Formel, wobei das x nur innerhalb eines beschränkten Konzentrationsgebietes der angewendeten Lösungen konstant ist. Bei beiden Vorgängen ist in einer Reihe von Fällen konstatiert worden, daß sich die x-Werte bei steigender Verdünnung dem Werte 1 nähern oder denselben auch erreichen. Es würde also in beiden Fällen zuerst »Lösung«, dann Adsorption stattfinden.

3. In beiden Fällen ist die Erscheinung beobachtet worden, daß die letzten Anteile des verteilten Stoffes von jener Phase, bei welcher die erwähnte Hemmung der Aufnahme bei steigender Konzentration stattfindet, hartnäckig festgehalten werden.

4. Bei der Anwendung von Wasser und Benzol wird der in der wässerigen Schichte verbleibende Anteil des verteilten Stoffes bei zunehmender Temperatur kleiner.

Die analoge Erscheinung findet bekanntlich auch bei Sorptionen statt.

Trotz dieser sehr weitgehenden Übereinstimmung der beiden in Frage stehenden Vorgänge wird es doch notwendig sein, die Annahme, daß Wasser ähnlich wie ein Adsorbens fungieren kann, bestimmter nachzuweisen, da dieser Nachweis wichtige Konsequenzen nach sich ziehen würde. Es hatten zwar schon die älteren Vertreter der Solvattheorie eine durch chemische Affinitäten bedingte Wechselwirkung zwischen Wasser und dem gelösten Stoff angenommen und später hat sich die Auffassung dieses Vorganges als einer Hydratation

(H. Jones), die nicht an bestimmte stöchiometrische Verhältnisse gebunden ist, immer mehr jenen Vorstellungen genähert, die man sich von dem scheinbar ganz verschiedenen Vorgang der Adsorption gebildet hatte. Wo. Ostwald[1] konnte daher mit Recht auf die Analogie, welche zwischen einer solchen Hydratation und den Adsorptionsverbindungen van Bemmelen's besteht, hinweisen. Eine Möglichkeit, die Berechtigung dieser Annahme zu prüfen, war aber nur in einzelnen Fällen vorhanden; das Studium der Verteilung von Stoffen zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff wird aber wahrscheinlich eine vollständigere Beantwortung der Frage ermöglichen. Sollte dies gelingen, dann wäre ein Weg eröffnet, auf welchem man das Studium der chemischen Seite des Lösungsvorganges, deren Bedeutung wiederholt von hervorragendster Seite (van der Waals[2], G. Tammann[3]) betont worden ist, verfolgen könnte und es wäre auch die Möglichkeit gegeben, die chemischen Affinitäten des Wassers, von welchen heute fast nichts Sicheres bekannt ist, zu ermitteln. Man würde aus den Konzentrationen, bei welchen die oben erwähnte Hemmung beginnt oder aus der Größe der betreffenden x-Werte bei steigender Konzentration einen Schluß auf die relativen chemischen Affinitäten, welche die zur Verteilung gebrachten Stoffe zu Wasser besitzen, ziehen können und es wäre möglich, durch Ermittlung der Konzentration, bei welcher die besagte Hemmung eintritt, die Grenze zu bestimmen, bis zu welcher der Vorgang eine normale Lösungserscheinung ist — vorausgesetzt, daß nicht etwa auch in dem mitangewendeten Kohlenwasserstoff Adsorptionen stattfinden. Es würde mit Hilfe der x-Werte oder der Sorptionskurven vielleicht auch eine Aufklärung der in konzentrierteren Lösungen vorkommenden Abweichungen von den Lösungsgesetzen zu erreichen sein. Doch wird es voraussichtlich recht schwierig sein, erfolgreiche Untersuchungen in der angedeuteten Richtung

[1] Zeitschr. für Chem. und Ind. der Kolloide, Bd. IX (1911), p. 189.

[2] Zeitschr. für physik. Chem., *8*, p. 214.

[3] »Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen«, Verlag L. Voss, 1907, p. 34, 35.

durchzuführen, denn die in Frage stehende Methode ist wegen der geringen Löslichkeit vieler Stoffe in indifferenten Lösungsmitteln beschränkt und die genaue Ermittlung der x-Werte ist infolge ihrer Empfindlichkeit gegen Versuchsfehler in manchen Fällen sehr schwer.

Versuche nach dieser Richtung sind schon im Gange.

Über die Eignung von Bromessigsäureestern für Grignard'sche Synthesen

von

A. C. Röttinger und **F. Wenzel.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1913.)

R. Meyer[1] erhielt bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Magnesiumbromessigsäureäthylester in befriedigender Ausbeute Ketonsäureäthylester. Als wir nun diese Reaktion benutzen wollten, um einen Ketonsäuremethylester darzustellen, zeigte sich zu unserer Überraschung, daß bromessigsaures Methyl, in analoger Weise mit Magnesium behandelt, praktisch fast gar nicht reagierte, während sich dieses Metall in bromessigsaurem Äthyl in kurzer Zeit vollständig auflöste. Die Ursache dieser Erscheinung war wohl aller Voraussicht nach in der Methylestergruppe zu suchen, indem der entstehende Magnesiumbromessigsäuremethylester sofort mit unverändertem Bromessigsäuremethylester in Reaktion tritt und die so gebildete unlösliche Organomagnesiumverbindung das Magnesium einhüllt und unwirksam macht.

Auch nach J. Zeltner[2] und nach R. Stollé[3] löst sich bei der Einwirkung von bromessigsaurem Äthyl das Magnesium leicht und fast vollständig auf. Aus dem Reaktionsgemisch erhielt ersterer nur harzige Produkte, während letzterer bei

[1] A., *347*, 76.

[2] B., *41*, 589.

[3] B., *41*, 954.

Verwendung von 140 *g* Ester und 20 *g* Magnesium 16 *g* Acetessigester und eine, wie es scheint, ganz geringe Menge Bromacetessigester isolieren konnte.

Aus diesen Versuchen, die wir wiederholt haben und die uns das gleiche Resultat ergaben, kann geschlossen werden, daß auch die Äthylestergruppe leicht mit schon gebildeter Magnesiumverbindung in Kondensation tritt; doch muß die Reaktionsgeschwindigkeit hierbei wesentlich geringer sein als die der Methylestergruppe. Es war daher zu erwarten, daß die Ausbeuten steigen werden, wenn die Reaktion in zwei Stufen geteilt wird, indem man trachtet, zunächst möglichst rasch zur Magnesiumverbindung des Äthylesters zu gelangen und dann auf diese den Methylester als zweite Komponente einwirken läßt, was in der Tat durch den Versuch bestätigt wurde. Weiters war daran zu denken, daß durch Verwendung der Bromessigsäureester höherer Alkohole als erste Komponente die Magnesiumverbindungen noch beständiger werden würden und bei der Einwirkung eines Methylesters als zweite Komponente bessere Ausbeuten resultieren könnten. Von diesen beiden Möglichkeiten hat die erste sich bestätigt; die zweite aber konnte nicht realisiert werden, da einerseits sich die Tendenz zur Bildung komplizierterer Kondensationsprodukte und harziger Stoffe störend bemerkbar machte, andrerseits die leichte Zersetzlichkeit der gewonnenen Ester bei den Trennungs- und Reinigungsarbeiten sich hindernd in den Weg stellte, wie die folgenden Ergebnisse unserer Versuche zeigen.

Während durch die Einwirkung von 1 Mol Magnesium auf 2 Mol bromessigsaures Äthyl nur minimale Mengen Bromacetessigsäureäthylester erhalten werden konnten, lieferte die Zweiteilung der Reaktion im Sinne obiger Ausführungen 20% der theoretischen Ausbeute an dieser Substanz. Von Estern höherer Alkoholradikale wurden untersucht der Isopropylester, mit welchem eine 3·5prozentige Ausbeute an Bromacetessigsäureisopropylester erzielt wurde, der Isobutylester (Ausbeute an Rohprodukt 8%) und der tertiäre Butylester. Ferner wurden Versuche angestellt mit dem Benzylester. Hierbei bildete sich bromacetessigsaures Benzyl in guter Ausbeute (mindestens 20% der Theorie), bei den Versuchen aber, diese Substanz

durch Destillation zu reinigen, zeigte sich ein interessanter Zerfall, indem sie sich in Benzylbromid und Tetronsäure spaltete.

Da die Ursache dieses Zerfalles in erster Linie in dem Brom zu suchen war, wurde in analoger Weise acetessigsaures Benzyl dargestellt, welches unzersetzt destilliert. Auch in den früheren Versuchen war eine Störung durch das Brom möglich; daher wurde noch ein Versuch angestellt, der dies zeigen sollte. Bromessigsaures Äthyl wurde mit Magnesium behandelt und mit Methylacetat kondensiert; es entstand Acetessigäther in einer Ausbeute von 34%.

Für die vorliegende Anwendung der Grignard'schen Reaktion zur Darstellung von β-Ketonsäureestern eignet sich also in erster Linie bromessigsaures Äthyl und dann bromessigsaures Benzyl zur Gewinnung der Magnesiumverbindung, mit welcher dann Methylester, respektive Säurechloride besonders leicht in Reaktion gebracht werden können.

Experimenteller Teil.

Die Resultate der im vorigen zitierten Versuche zeigten sich in ganz außerordentlichem Maße abhängig von der Versuchsanordnung. Auf Grund der gesammelten Erfahrungen wurde die Grignard'sche Reaktion in einem mit einem Rückflußkühler verbundenen Kolben ausgeführt, dessen Inhalt durch einen Tulpenrührer kräftig durchmengt wurde.

Absoluter Wasserausschluß erwies sich als Grundbedingung positiver Reaktion. Daher kamen in Verwendung völlig reiner absoluter Äther, der über Natrium aufbewahrt wurde, frisch destillierte Ester und im Vakuum aufbewahrte feine Magnesiumdrehspäne und sublimiertes Jod.

Die Ausführung der Reaktion war stets die gleiche. Es wurden die Magnesiumspäne im Kolben mit Äther übergossen, wozu etwa das doppelte Volumen des Esters genommen wurde; dann wurde der Ester und ein Körnchen Jod zugefügt, der Kolben an den Apparat gesteckt und die Rührung erst langsam, dann rasch betätigt. Bald trat Trübung ein und die braune Jodfärbung verschwand. Dann begann der Äther zu

sieden. Die Reaktion wurde nun fallweise durch Kühlung oder Erwärmung (oder durch Regulierung des Rührwerkes) so geleitet, daß der Äther in gelindem Sieden erhalten wurde. Schien die Reaktion beendet, so wurde noch kurz erwärmt und nach dem Erkalten die zweite Komponente durch den Tropftrichter zugefügt, wobei das Rührwerk besonders rasch lief. Die Ausbeute erwies sich in hohem Maß abhängig von der Gründlichkeit der Durchmengung des Reaktionsgemisches. Nach etwa einer Stunde Erwärmens wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, die ausgeschiedene feste Magnesiumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht und die Estergemenge mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde nun entweder nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestilliert und der Rückstand fraktioniert oder es wurde derselben die Ketoverbindung durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat entzogen. Diese Methode erwies sich aber nicht immer als brauchbar, da die Verseifungsgefahr zu groß ist. Wie in jedem einzelnen Falle verfahren wurde, wird weiter unten angegeben werden.

Einwirkung von Magnesium auf bromessigsaures Methyl.

1·2 *g* Magnesium (1 Mol) wurden mit Äther übergossen. Hierauf wurden 15·3 *g* bromessigsaures Methyl (2 Mol) und ein Körnchen Jod zugefügt. Das Gemenge wurde sich selbst überlassen. Nach etwa 10 Minuten begann die Reaktion, die bald sehr lebhaft wurde, jedoch nur kurz anhielt. Nach 20 Minuten war das Reaktionsgemisch völlig erkaltet und in zwei Schichten getrennt, von welchen die obere farblos und wasserklar war, die untere aber eine sirupdicke, schwarzgrüne Masse vorstellte, in der der größte Teil des Magnesiums eingebettet war. Dasselbe Resultat wurde erzielt, wenn die Rührung kräftig in Gang war und 2 Stunden erwärmt wurde. Auch dann war nur ein kleiner Teil des Magnesiums in Reaktion getreten und auch dann schied sich das Gemisch nach Einstellung des Rührwerkes in zwei Schichten.

Diese wurden durch vorsichtiges Abgießen so gut als möglich getrennt und separat untersucht. Als von der oberen Schichte der Äther abdestilliert war, verblieben im Kolben 13·5 *g* Substanz, aus welchen durch weitere Destillation 12·5 *g* reiner Methylester vom Siedepunkt 45° (10 *mm*) oder 53·5° (20 *mm*) erhalten wurden. Hierbei verblieb im Fraktionierkolben 1 *g* schmierige Masse, die bei weiterem Erhitzen rasch verkohlte.

Die untere Schichte wurde mit einigen Stückchen Eis zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Eine Probe dieser ätherischen Lösung, mit viel Wasser und Eisenchloridlösung geschüttelt, zeigte die für die saure Methylengruppe charakteristische kirschrote Färbung in geringem Maße. Die Ätherlösung wurde nun mit 20prozentiger Natriumcarbonatlösung öfters ausgeschüttelt, die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wieder angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0·2 *g* eines rotbraunen Öls. Dieses gibt die Eisenchloridreaktion mäßig stark, geht im Vakuum von 60 bis 200° über und hinterläßt einen verkohlten Rückstand.

Bei diesem Versuche war das Auffälligste, daß es auf keine Weise gelang, das Magnesium völlig oder doch zum größeren Teile in Reaktion zu bringen. Dies führte zu der Annahme, daß sich bei der Einwirkung von Magnesium auf bromessigsaures Methyl sofort an die primäre Organomagnesiumverbindung ein zweites Molekül des Methylesters mit seiner Estergruppe anlagert und daß dieses neue Produkt das Magnesium einschließt und von der weiteren Reaktion abhält. Der Grund für diese Erscheinung ist jedenfalls die außerordentlich große Reaktionsfähigkeit der Methylestergruppe, so daß die Methylester als zweite Komponente sehr gut, nicht aber als erste Komponente geeignet zu sein scheinen.

Hiernach schien die Vermutung berechtigt, daß der Äthylester bezüglich der Bildung der Magnesiumverbindung unter gleichen Versuchsbedingungen bessere Resultate ergeben wird wie der Methylester, weil sich die Anlagerung des zweiten Moleküles langsamer vollziehen wird. Dies bestätigte sich im folgenden Versuche.

Einwirkung von Magnesium auf bromessigsaures Äthyl.

Genau unter denselben Bedingungen wie im vorigen Versuche wirkten 2·4 *g* Magnesium auf 16·7 *g* bromessigsaures Äthyl ein. Diesmal dauerte die Reaktion etwa 3 Viertelstunden und es löste sich hierbei weitaus der größte Teil des Magnesiums auf. Durch längeres Stehenlassen wurde eine Trennung in zwei Schichten erzielt, von welchen die obere vorsichtig abgehebert wurde. Nach Abdestillieren des Äthers verblieben nur 5·2 *g* Substanz, aus welchen 4·5 *g* reinen Äthylesters vom Siedepunkt 65·8° (20 *mm*) gewonnen wurden.

Auch die untere Schichte wurde wie im vorigen Versuch aufgearbeitet. Das erzielte Rohprodukt wog 0·3 *g*, während alles übrige als Natriumcarbonat unlöslich im Äther verblieben ist.

Es war nun naheliegend, die Vorzüge beider Estergruppen so auszunutzen, daß man Magnesium auf den Äthylester einwirken läßt, welche Reaktion gut zu verlaufen schien, und zu dieser Organomagnesiumverbindung den Methylester zufügt, welche Reaktion ebenfalls genügend kräftigen Verlauf versprach.

Einwirkung von bromessigsaurem Methyl auf die Magnesiumverbindung des bromessigsauren Äthyls.

4·8 *g* Magnesium wurden mit Äther übergossen und 33·4 *g* bromessigsaures Äthyl und ein Körnchen Jod zugefügt. Nach 5 bis 8 Minuten zeigt sich der Beginn der Reaktion. Diese wurde bald sehr lebhaft (und erforderte bei Anwendung größerer Substanzmengen gute äußere Kühlung). Nach etwa 3 Viertelstunden war der größte Teil des Magnesiums gelöst, wenn das Rührwerk die ganze Zeit hindurch rasch gelaufen war. Wurde nun noch zirka 1 Viertelstunde am Wasserbad erwärmt, so blieben nur noch kleine Magnesiumteilchen ungelöst. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurden hierauf langsam durch den Tropftrichter 30·6 *g* bromessigsaures Methyl unter kräftiger Rührung zugefügt, wobei abermals auf kurze Zeit

Erwärmung eintrat. Das Gemenge wurde nun zirka eine halbe Stunde in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt sofort auf genügend viel Eis gegossen, gut durchgemengt und dann vorsichtig bis zur sauren Reaktion verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Der Ätherteil wurde im Scheidetrichter getrennt, die wässerige Lösung nochmals ausgeäthert, die Ätherteile vereint und über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum verblieben 39·3 *g* Substanz, welche bei 35 *mm* Druck der fraktionierten Destillation unter Verwendung eines Glasperlenaufsatzes unterworfen wurden. Hierbei ging mehr als die Hälfte unter 100° über, erwies sich als bromhaltig und dürfte zum größten Teil ein Gemenge von bromessigsaurem Methyl und bromessigsaurem Äthyl sein. Das Thermometer stieg im weiteren Verlaufe der Destillation langsam und gleichmäßig bis gegen 190°, wo Zersetzung eintrat und der braune, harzige Kolbeninhalt zu verkohlen begann. Die zwischen 100 und 150° übergegangene Partie wurde nun mehrmals fraktioniert, bis endlich 8·4 *g* einer bei 120 bis 123° (42 *mm*) siedenden Fraktion erhalten wurden.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgende auf γ-bromacetessigsaures Äthyl stimmende Werte:

0·1832 *g* Substanz gaben 0·2328 *g* CO_2 und 0·0779 *g* H_2O.
0·3591 *g* Substanz gaben 0·3190 *g* AgBr.

$C_6H_9O_3Br$. Ber. für C 34·45%; H 4·34%; Br 38·24%. Gef. C 34·66%; H 4·76%; Br 37·80%.

Während also bei der Einwirkung von Magnesium auf bromessigsaures Äthyl allein nach Stollé und nach den eigenen Versuchen nur eine minimale Ausbeute zu erzielen ist, beträgt die Ausbeute bei der Einwirkung von Methylester auf die Magnesiumverbindung des Äthylesters 20% der theoretischen.

Auf Grund dieses Versuches hegten wir die Hoffnung, mit Bromessigsäureestern höherer Alkohole noch bessere Ausbeuten erzielen zu können, was aber nicht der Fall war. Denn, wenngleich es richtig ist, daß die höheren Ester bei der Einwirkung von Magnesium nicht mehr so leicht mit sich selbst

reagieren, so entstehen doch andrerseits viel unbeständigere Verbindungen, die sowohl die Behandlung mit Natriumcarbonat als auch die Destillation oft nicht aushalten. Außerdem fällt die Verseifungsgefahr bei der Zersetzung mit Eis und Säure bereits ins Gewicht, so daß sich vielleicht die Bromacetessigderivate primär in guter Menge bilden, ihre Isolierung aber nur teilweise gelingt. Vielfach wurden auch harzige Stoffe oder sehr komplizierte Flüssigkeitsgemenge erhalten, deren Aufarbeitung große Schwierigkeiten hat und nur bei größeren Mengen Ausgangsmaterial überhaupt möglich war. Die hiermit angedeuteten Versuche werden im folgenden geschildert.

Einwirkung von bromessigsaurem Methyl auf die Magnesiumverbindung des bromessigsauren Isopropyls.

Darstellung des Bromessigsäureisopropylesters.

Nach C., 1897, II, p. 659, stellte R. L. Steinlen[1] den Isopropylester durch Veresterung der Bromessigsäure mit Schwefelsäure am Wasserbad her.

140 *g* Bromessigsäure, 60 *g* Isopropylalkohol und 30 *g* konzentrierte Schwefelsäure wurden 4 bis 5 Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit kaltem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Dann wurde das Produkt der Vakuumdestillation unterworfen. Nach kurzem Vorlauf geht der Ester bei 59 bis 61° (10 *mm*) über. Die Ausbeute betrug zirka 60% der theoretischen. Im Gegensatz zu der Beschreibung von Steinlen, der ein hellgelbes Öl erhielt, erwies sich das bromessigsaure Isopropyl als leichtbewegliche farblose Flüssigkeit, die auch dauernd farblos bleibt, ebenso wie seine beiden niederen Homologen die Schleimhäute lebhaft angreift und stark zu Tränen reizt.

[1] Bull. Acad. roy. Belgique (3), 34, Nr. 7, 101 bis 108. Da uns diese Arbeit nicht zugänglich war, werden die aus dem Zentralblatt nicht zu entnehmenden Daten so angeführt, wie sie sich aus den eigenen Versuchen ergaben.

Die Brombestimmung dieser Substanz wurde außer nach Carius noch nach folgender Methode ausgeführt, die sich für alle Ester der Bromessigsäure bewährt hat und sich durch größte Einfachheit auszeichnet. Die Ester der Bromessigsäure zersetzen sich nämlich sofort beim Aufkochen mit Wasser und Anwesenheit von Silbernitrat. Wir führten die Bestimmung so aus, daß wir in ein kleines Becherglas die Substanz einwogen, mit zirka 10 cm^3 konzentrierter Silbernitratlösung versetzten und 10 bis 15 Minuten erwärmten. Erst erfolgte Trübung, dann ballte sich der Niederschlag nach Art des Bromsilbers zusammen, wurde im Goochtiegel filtriert und gewogen.

I. Nach Carius: 0·3606 *g* Substanz gaben 0·3753 *g* AgBr.
II. Durch Kochen mit Wasser: 0·4526 *g* Substanz gaben 0·4701 *g* AgBr.
$C_5H_9O_2Br$: Ber. Br 44·16%. Gef. Br I 44·29%; II 44·20%.

Grignard'sche Reaktion: 12·2 *g* Magnesium wurden mit etwa 300 cm^3 Äther übergossen und ein Körnchen Jod zugefügt. Unter guter Eis-Ammonnitratkühlung und langsamer Rührung wurden durch den Tropftrichter nach und nach 100 *g* bromessigsaures Isopropyl zugefügt. Die Reaktion ist äußerst lebhaft. Die Menge des Esters ist um zirka 10% größer als die theoretisch erforderliche und wurde so gewählt, daß sich nach den Erfahrungen der größte Teil des Magnesiums löste. War das nach etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden erreicht, wozu zum Schluß Erwärmen und rascher Gang des Rührwerkes notwendig war, dann wurden nach dem Erkalten langsam 76·5 *g* Methylester durch den Tropftrichter zugefügt. Hierbei wurde nur eine schwache Erwärmung beobachtet. Nachdem 3 Viertelstunden lang für gelindes Sieden gesorgt worden war, wurde das erkaltete Reaktionsgemisch wieder auf Eis gegossen, unter ständigem Umrühren langsam mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert, bis eine Probe keine Eisenchloridreaktion mehr gab. Diese Ätherlösung wurde mit dem Ätherteil vereinigt, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Bei der weiteren Vakuumdestillation ging bei 49 bis 91° (17 *mm*) ein farbloses Flüssigkeitsgemenge über, während ein zähflüssiges, gelbbraunes Öl zurückblieb, das sich, wie ein Vorversuch zeigte, bei weiterem Erhitzen zersetzte.

Das Destillat betrug 45 *g* und erwies sich, seiner Hauptmenge nach, nach wiederholter Destillation als bromessigsaures Methyl; daneben konnten mehrere ein bis zwei Tropfen große Fraktionen bromfreier Substanz erhalten werden, die jedoch durchaus nicht analysenrein waren. Der Rückstand betrug 38 *g*; er wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser, das mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht war, versetzt. Es fielen hierbei 30 *g* einer harzigen Masse aus, die durch ein nasses Filter getrennt wurden. Die Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. Es blieben 7 *g* eines hellbraunen Öls zurück, welche der Vakuumdestillation unterworfen wurden. Da bei jeder Destillation ein Substanzverlust durch teilweise Zersetzung eintrat und nach fünfmaligem Fraktionieren noch keine konstante Fraktion erzielt werden konnte, wurde die Hauptmenge, die bei 85 bis 95° (17 *mm*) siedete und die Eisenchloridreaktion sehr kräftig gab, analysiert.

0·2812 *g* Substanz gaben 0·4055 *g* CO_2 und 0·1430 *g* H_2O.
0·5070 *g* Substanz gaben 0·3755 *g* AgBr.

$C_7H_{11}O_3Br$: Ber. C 37·67%; H 4·97%; Br 35·84%. Gef. C 39·33%; H 5·69%; Br 31·52%.

Aus dieser Analyse geht hervor, daß die Fraktion noch durch bromfreie Substanz verunreinigt war.

Das oberwähnte Harz, das die Eisenchloridreaktion nicht gab, in Kalilauge unlöslich, löslich aber in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton war, zeigte sich als ein äußerst kompliziertes Gemisch, das nicht näher untersucht wurde.

Die Ausbeute bei diesem Versuch betrug nach dem obigen 3·5% der Theorie.

Das γ-bromacetessigsaure Isopropyl ist ein dünnflüssiges Öl, das anfangs farblos ist, nach einiger Zeit aber eine hellgelbe Färbung annimmt. Seine warmen Dämpfe besitzen einen scharfen Geruch und greifen die Augen stark an, unterscheiden sich aber in der Art der Affektion deutlich von den Estern der Bromessigsäure. Die Substanz ist leicht löslich in Äther und Alkohol und in Natriumcarbonatlösung, unlöslich in kaltem

Wasser, zersetzt sich in heißem Wasser und färbt eine wässerige Eisenchloridlösung dunkelkirschrot.

Einwirkung von bromessigsaurem Methyl auf die Magnesiumverbindung des bromessigsauren Isobutyls.

Darstellung des primären Isobutylesters der Bromessigsäure.

Nach C., 1897, II, p. 659, stellte Steinlen[1] auch diesen Ester durch Veresterung mit Schwefelsäure am Wasserbad her. Wir verfuhren hierzu wie folgt:

140 *g* Bromessigsäure, 74 *g* primärer Isobutylalkohol und 30 *g* konzentrierte Schwefelsäure wurden am Wasserbad unter Rückflußkühlung 3 bis 4 Stunden erwärmt. Der kalte Kolbeninhalt wurde hierauf mit kaltem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Nach kurzem Vorlauf ging die Hauptmenge des Esters bei 74·5° (10 *mm*) über. Die Ausbeute betrug 55% der theoretischen.

Der Isobutylester, welcher von Steinlen als gelbes Öl geschildert wird, ist eine leichtbewegliche, dauernd farblose Flüssigkeit, welche den für die Ester der Bromessigsäure charakteristischen Geruch besitzt, wie seine Homologen die Augen zu Tränen reizt, leicht löslich ist in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser und sich, wenn er nicht gut getrocknet aufbewahrt wird, leicht verseift.

Die Analyse wurde sowohl nach Carius als auch nach der beim Isopropylester beschriebenen Methode ausgeführt:

I. Nach Carius: 0·2935 *g* Substanz gaben 0·2820 *g* AgBr.
II. Durch Kochen mit H_2O: 0·3250 *g* Substanz gaben 0·3133 *g* AgBr.
$C_6H_{11}O_2Br$: Ber. Br 40·98%. Gef. Br I 40·89%; II 41·02%.

Grignard'sche Reaktion: 8·1 *g* Magnesium wurden mit Äther übergossen; hierauf wurden 71 *g* bromessigsaures Isobutyl und ein Körnchen Jod zugefügt und sofort auf zirka —20° gekühlt. Die Reaktion trat bald ein und wurde sehr leb-

[1] L. c.

haft. Die Menge des Esters betrug wieder um 10% mehr als berechnet wurde und reichte auch diesmal wieder aus, um nach etwa $1^1/_2$ Stunden und Erwärmen den größten Teil des Magnesiums zu lösen. Zu dem erkalteten Reaktionsgemisch wurden unter kräftiger Rührung durch den Tropftrichter 51 *g* bromessigsaures Methyl zugefügt. Es trat eine beträchtliche Erwärmung ein und der Äther kam kurze Zeit ins Sieden. Dann wurde noch eine halbe Stunde erwärmt und nach dem Erkalten sofort auf Eis gegossen. Die Erfahrung lehrte, daß es bei diesem wie auch bei den anderen Versuchen von Wichtigkeit ist, daß das Reaktionsprodukt sofort nach der Reaktion verarbeitet werde; beim Stehenlassen über Nacht verringerte sich die spätere Ausbeute gewaltig, wogegen zahlreiche harzige Produkte auftraten.

Das mit Eis zersetzte Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure deutlich sauer gemacht und gut ausgeäthert. Um dies vollständig zu erreichen, wurden die Wasserteile jeweils mit Eisenchloridlösung geprüft. Die Eisenchloridreaktion der gesammelten Ätherlösung war ziemlich kräftig. Diese wurde nun mit 20prozentiger Natriumcarbonatlösung so lange ausgeschüttelt, bis der letzte Teil mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gab. Die Natriumcarbonatlösung wurde hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nachdem der Äther zum größten Teil abdestilliert war, wurde die konzentrierte Lösung mehrmals rasch mit kaltem Wasser gewaschen. Wurden diese Wasserteile genau neutralisiert und mit Silbernitratlösung versetzt, so fielen zirka 2·5 *g* eines Niederschlages aus, der erst aus glänzend silberweißen Plättchen bestand, sich aber bald ins Gelbliche verfärbte und am Boden des Glases sich zusammenballte. Er wurde als bromessigsaures Silber erkannt. Der Ätherteil wurde nun über Chlorcalcium getrocknet, dann vom Äther befreit und der Vakuumdestillation unterworfen. Wie ein früherer Versuch gelehrt hat, tritt bei der langsamen Destillation aus einem Ölbad völlige Zersetzung ein, bevor der Siedepunkt erreicht wurde. Nur durch rasches Erhitzen mit offener Flamme gelang es, allerdings auch unter Zersetzung, ein Destillat von 5·4 *g* zu erhalten, welches bei 94 bis 100° (12 bis 54 *mm*) überging. Im

Kolben verblieb eine schwarze schmierige Masse. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug also 8% der Theorie. Dasselbe war fast farblos, nur die letzten Tropfen der Destillation waren gelbbraun gefärbt. Es gab mit wässerigem Eisenchlorid sofort eine äußerst dunkle Rotfärbung und besaß einen Geruch, der dem des bromacetessigsauren Isopropyls fast gleich war. Dieses Rohprodukt wurde noch einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei wieder ein schwarzer Rückstand blieb und folgende Fraktionen erhalten wurden:

Fraktion I: 90 bis 92° (17 bis 30 *mm*).
Fraktion II: 98 bis 100° (30 bis 100 *mm*).

Brombestimmung:

Fraktion I: 0·3775 *g* Substanz gaben 0·3702 *g* AgBr.
Fraktion II: 0·3110 *g* Substanz gaben 0·3441 *g* AgBr.
Ber. für $COOC_4H_9.CH_2.CO.CH_2Br$: 33·72%; $CH_3.CO.CH_2Br$: 58·36%.
Gef.: I 41·73%, II 47·08%.

Das rasche Ansteigen des Druckes bei der Destillation deutet darauf hin, daß größere Mengen gasförmiger Zersetzungsprodukte bei derselben entstehen. Der Grund hierzu ist in erster Linie darin zu suchen, daß der Bromacetessigsäureisobutylester im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} COOC_4H_9 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2Br \end{matrix} = \begin{matrix} COOH \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2Br \end{matrix} + C_4H_8$$

in Bromacetessigsäure und Butylen zerfällt, welch letzteres gasförmig entweicht. Die Bromacetessigsäure aber zerfällt in der Hitze sofort weiter nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} COOH \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2Br \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2Br \end{matrix}$$

in Monobromaceton und Kohlendioxyd. Die beiden gasförmigen Stoffe Butylen und Kohlendioxyd bewirken die Drucksteigerung, während das Monobromaceton mit unzersetzt übergehendem Bromacetessigsäureisobutylester sich verflüssigt. Dementsprechend zeigt die I. Fraktion, welche unter geringerem Druck erhalten wurde, einen Bromgehalt, der näher dem des Esters liegt, während die Brombestimmung der II. Fraktion einen Wert ergab, der auf größere Mengen beigemischten Bromacetons hinweist. Es sei daran erinnert, daß auch bei der Destillation von Estern höherer Fettsäuren mit höheren Alkoholen leicht Olefine entstehen, andrerseits die Acetessigsäure beim Erwärmen in Aceton und Kohlendioxyd zerfällt.

Demnach wären beide Fraktionen ein Gemisch von unverändert übergegangenem Ester und Monobromaceton und würden sich nur durch den Gehalt an letzterem unterscheiden. Diese Ansicht wird gestützt durch die Tatsachen, daß erstens die I. Fraktion eine stärkere Eisenchloridreaktion gibt und zweitens die II. Fraktion die Augen viel lebhafter angreift, eine Eigenschaft, die dem Bromaceton in hohem Maße zukommt; ferner wird sie dadurch bewiesen, daß man nach wiederholtem raschen Destillieren der gesamten Menge Substanz ohne Trennung zuletzt ein Produkt bekommt, aus welchem durch einmalige Fraktionierung leicht reines Monobromaceton erhalten und als solches an seinen Eigenschaften und Analysenzahlen erkannt werden konnte.

Wiewohl also die Ausbeute bei diesem Versuch besser war als beim Isopropylester, so ist doch infolge der leichten Zersetzbarkeit die Gewinnung von γ-bromacetessigsaurem Isobutyl auf ein Minimum beschränkt. Daß sich primär ein großer Prozentsatz des gewünschten Produktes bilden muß, das wird auch dadurch erkennbar, daß verhältnismäßig wenig bromessigsaures Methyl unverändert bleibt. Es wurde nämlich der in Natriumcarbonat unlösliche Teil des Reaktionsproduktes (der im Ätherteil verblieben war) getrocknet und vom Äther befreit. Nach einer Vakuumdestillation wurden 8·5 *g* bromessigsaures Methyl erhalten, während im Kolben eine beträchtliche Menge harziger Substanzen zurückblieb.

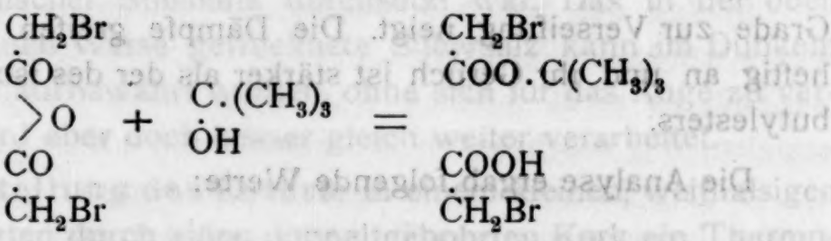
Nach diesem und dem vorigen Versuche schien es von Interesse, zu untersuchen, ob sich Moleküle mit noch verzweigteren Kohlenstoffketten besser bewähren, und es wurde daher der Versuch mit dem tertiären Butyl angestellt.

Einwirkung von bromessigsaurem Methyl auf die Magnesiumverbindung des bromessigsauren Trimethylcarbinols.

Darstellung des bromessigsauren Trimethylcarbinols.

Die Veresterung der Bromessigsäure mit Schwefelsäure konnte am Wasserbad nicht erreicht werden, während bei höherer Temperatur Zersetzung eintrat. Es erwiesen sich vielmehr folgende zwei Methoden als brauchbar, von welchen die erste den Vorteil der Sicherheit hat, aber die geringere Ausbeute liefert, während die zweite nur bei sorgfältigster Arbeitsweise gelingt, jedoch die bessere Ausbeute ergibt und kürzere Arbeitszeit in Anspruch nimmt.

I. Esterbildung aus Anhydrid und Alkohol.



Darstellung des bromessigsauren Natriums: Nach Bischoff und Walden[1] wurde verfahren, wie folgt. $3 \cdot 3\,g$ Natrium wurden in $33\,g$ absoluten Alkohols gelöst und mit $50\,cm^3$ Äther verdünnt. Ferner wurden $20\,g$ Bromessigsäure in $150\,cm^3$ Äther gelöst. Unter Eiskühlung wurden die beiden Lösungen zusammengegossen und das ausgeschiedene Natriumsalz abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

[1] A., 279, 46.

Darstellung des Bromessigsäureanhydrids: Nach W. Steinkopf[1] wurden 16 *g* des Natriumsalzes mit 20 *g* Bromacetylbromid gemengt, bei 25 *mm* Druck destilliert. Die von 153 bis 159° übergehende Fraktion wurde nochmals fraktioniert, wobei die Hauptmenge von 121 bis 125° (11 *mm*) überging und beim Abkühlen erstarrte. Die Krystallmasse wurde rasch auf einen Tonteller gestrichen und im Vakuum getrocknet; sie ist äußerst hygroskopisch.

Zur Darstellung des Esters schlugen wir nun folgende Arbeitsweise ein: Äquivalente Mengen Bromessigsäureanhydrids und Trimethylcarbinols wurden 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich reichlich Krystalle von Bromessigsäure aus. Der ganze Kolbeninhalt wurde mit Äther aufgenommen und mehrmals mit einer 7prozentigen Natriumhydrocarbonatlösung durchgeschüttelt. Hierauf wurde der Ätherteil über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Der Ester ging bei 59° (12 *mm*) über. Die Ausbeute betrug nur 25% der theoretischen, da offenbar durch die hygroskopische Eigenschaft des Anhydrids das Reaktionsgemenge nicht ganz trocken war.

Das bromessigsaure Trimethylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit, die sich auch bei längerem Aufbewahren nicht verändert, falls sie absolut trocken war, sonst aber in hohem Grade zur Verseifung neigt. Die Dämpfe greifen die Augen heftig an und ihr Geruch ist stärker als der des isomeren Isobutylesters.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0·4475 *g* Substanz gaben 0·2337 *g* H_2O und 0·6151 *g* CO_2.
0·4785 *g* Substanz gaben 0·4702 *g* AgBr (I. Carius).
0·3196 *g* Substanz gaben 0·3134 *g* AgBr (II. Zersetzung mit H_2O).

$C_6H_{11}O_2Br$: Ber. C 36·92%; H 5·69%; Br 40·98%. Gef.: C 37·49%; H 5·84%; Br I 41·82%; II 41·73%.

[1] B., *45*, 3136.

II. Esterbildung aus Silbersalz und Alkyljodid.

$$\begin{matrix} COOAg \\ \dot{C}H_2Br \end{matrix} + JC.(CH_3)_3 = \begin{matrix} COO.C(CH_3)_3 \\ \dot{C}H_2Br \end{matrix} + AgJ$$

Zur Darstellung des Silbersalzes der Bromessigsäure erwies sich folgender Arbeitsgang als der beste:

Äquivalente Mengen Bromessigsäure und Silbernitrat wurden getrennt in möglichst wenig Wasser gelöst. Hierauf wurde die Bromessigsäurelösung mit der berechneten Menge einer zirka 25prozentigen Kalilauge von bekanntem Titer genau neutralisiert und nun unter Eiskühlung die Silbernitratlösung zugefügt. Es fiel ein dicker Brei von glänzend silberweißen Krystallblättchen aus, der sofort rasch abgesaugt, erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Äther gut gewaschen und im Exsikkator im Dunkeln 2 bis 3 Stunden im Vakuum getrocknet wurde. Nur auf diese Weise ist die Substanz in der angegebenen Zeit trocken zu erhalten, während sie sich rasch verändert, wenn sie bloß mit Wasser gewaschen, am Tonteller abgepreßt und im Vakuumexsikkator im Dunkeln getrocknet wird; sie nimmt dann in wenigen Stunden eine gelbliche Farbe an und geht in ein mattes Pulver über, welches sich nach etwa 2 Tagen fast völlig als Bromsilber erwies, das von organischer Substanz durchsetzt war. Das in der oben beschriebenen Weise getrocknete Silbersalz kann im Dunkeln viele Tage aufbewahrt werden, ohne sich für das Auge zu verändern, wird aber doch besser gleich weiter verarbeitet.

Darstellung des Esters: In einem kleinen, weithalsigen Kolben ragten durch einen doppeltgebohrten Kork ein Thermometer bis auf den Boden und ein etwa 15 bis 20 *mm* weites und zirka 50 *cm* langes Rohr bis zum Kolbenhals. Der Kolben befand sich in einer Eis-Ammonnitratkältemischung und enthielt 20 *g* tertiäres Butyljodid und zirka 30 cm^3 absolut trockenen Äthers. Das Gelingen der Reaktion ist vor allem an die Güte des Butyljodids geknüpft und da das käufliche Präparat oft nicht den Anforderungen entspricht, so ist der Untersuchung desselben Aufmerksamkeit zu schenken. Frisch dargestelltes Butyljodid ist farblos, doch schadet eine schwache

Gelbfärbung nicht. Dunkler gefärbte Präparate müssen mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen, gut getrocknet und bei gutem Vakuum destilliert werden. Zu diesem auf solche Art gereinigten Butyljodid wurden nun durch das Steigrohr in kleinen Partien unter Umschwenken des Kolbens 30 *g* bromessigsaures Silber zugefügt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Innentemperatur nie über —5° stieg und, wenn möglich, auf —10° gehalten wurde. War alles Silbersalz eingetragen, so wurde der Kolben einige Minuten bei Zimmertemperatur belassen und der Brei dann rasch abgesaugt. Das Filtrat wurde unter Hinzufügen einiger Eisstücke mit einer fünfprozentigen Natriumhydrocarbonatlösung rasch gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der nun folgenden Destillation ging der Ester bei 62·3° (14 *mm*) über, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die Ausbeute betrug 45% der theoretischen.

Analyse:

0·2685 *g* Substanz gaben 0·1360 *g* H_2O und 0·3588 *g* CO_2.
0·2871 *g* Substanz gaben 0·2721 *g* AgBr.

$C_6H_{11}O_2Br$: Ber. C 36·92%; H 5·69%; Br 40·98%. Gef. C 36·45%; H 5·67%; Br 40·33%.

Grignard'sche Reaktion.

Infolge der hohen Gestehungskosten des tertiären Butylesters wurde die Reaktion nur mit geringen Mengen ausgeführt, weshalb es nicht möglich war, einen einheitlichen Stoff zu erzielen. Wir beschränken uns daher auf die Beschreibung:

0·81 *g* Magnesium wurden mit Äther versetzt und mit 6·50 *g* bromessigsaurem Trimethylcarbinol und einem Körnchen Jod in Reaktion gebracht. Hierzu war es diesmal nötig, etwas zu erwärmen. Auf diese Weise einmal in Gang gebracht, lief die Reaktion glatt zu Ende. Nachdem das Magnesium gelöst war, wurden 5·10 *g* bromessigsaures Methyl zugefügt. Hierbei konnte keine Erwärmung beobachtet werden. Das Gemenge wurde nun zirka eine halbe Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wurde wie gewöhnlich auf Eis gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure deutlich sauer gemacht. Der im Scheidetrichter getrennte Ätherteil gab mit Eisenchloridlösung nur eine schwache

Färbung. Er wurde getrocknet und der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 17 *mm* Druck ging bei 53 bis 56° ein farbloses Destillat über, das seiner Hauptmenge nach bromessigsaures Methyl war. Im Kolben verblieb ein gelbbraunes Öl, das sich bei weiterer Destillation zu zersetzen drohte. Es wurde mit Äther digeriert, wobei der größte Teil in Lösung ging. Der Rückstand, der sich in Kalilauge löste, wurde hieraus mit Schwefelsäure ausgefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und vom Lösungsmittel befreit; es hinterblieb eine kleine Menge eines braunen Harzes. Die Ätherlösung des Öls gab mit Eisenchloridlösung eine mäßige Rotfärbung. Da an eine Isolierung der geringen Menge etwa noch vorhandenen bromacetessigsauren Trimethylcarbinols durch Destillation nicht zu denken war, wurde versucht, dasselbe aus dem Gemenge mittels der Kupferverbindung abzuscheiden, aber auch dieser Versuch blieb ohne Resultat.

Einwirkung von bromessigsaurem Methyl auf die Magnesiumverbindung des bromessigsauren Benzyls.

Darstellung des bromessigsauren Benzyls.

Um den Benzylester der Bromessigsäure darzustellen, wurde nach folgender Methode vorgegangen. Äquivalente Mengen Bromessigsäure und Benzylalkohol wurden vereinigt in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork, in welchem ein Einleitungsrohr, bis zum Boden reichend, und ein kurzes Ableitungsrohr eingepaßt waren. Unter Vorschaltung einer Schwefelsäurewaschflasche und eines Chlorcalciumrohres und unter Nachschaltung eines ebensolchen wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung durch das Gemisch geleitet, wobei der Kolben in Eis gebettet war. Dann wurde das Ganze noch etwa 5 bis 7 Stunden in Eis stehen gelassen. Zuletzt wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Reaktionsprodukt wurde nun der Vakuumdestillation unterworfen, wobei der Ester nach kurzem Vorlauf bei 144° (10 *mm*) überging.

Das bromessigsaure Benzyl ist eine dauernd farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in ganz geringem Grade die

Augen und die Schleimhäute angreift. Die Analyse ergab folgende Werte:

0·0924 *g* Substanz gaben 0·0329 *g* H_2O und 0·1591 *g* CO_2.
0·0923 *g* Substanz gaben 0·0753 *g* AgBr (I).
0·2343 *g* Substanz gaben 0·1924 *g* AgBr (II).

$C_9H_9O_2Br$: Ber. C 47·16%; H 3·96%; Br 34·90%. Gef.: C 46·96%; H 3·98%; Br I 34·72%; II 34·95%.

Grignard'sche Reaktion.

3·65 *g* Magnesium wurden mit Äther übergossen und mit 34·4 *g* bromessigsaurem Benzyl und einem Körnchen Jod versetzt. Die Reaktion begann sehr rasch und war sehr kräftig. Unter guter Rührung hatte sich in einer halben Stunde der größte Teil des Magnesiums gelöst. Hierauf wurden 22·95 *g* bromessigsaures Methyl zugefügt und noch 1 Viertelstunde erwärmt. Das kalte Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure deutlich angesäuert und gut ausgeäthert. Der Ätherteil gab mit Eisenchloridlösung eine starke Rotfärbung. Er wurde über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei der I. Destillation wurden größere Fraktionen bei zirka 50°, 90°, 120° und 180° erzielt, die sich aber durchaus nicht deutlich absonderten; das Thermometer stieg vielmehr ziemlich gleichmäßig und nur das Destillationstempo war ein verschiedenes. Als nun versucht wurde, die Fraktionen so gut als möglich zu trennen, zeigte sich, daß die Siedepunkte bei jeder weiteren Destillation beträchtlich sanken, während stets ein Rückstand im Fraktionierkolben verblieb. Zuletzt gelang es, zwei kleine Fraktionen bei 44 bis 47° (16 *mm*) und bei 90 bis 97° (12 *mm*) und dazwischen die Hauptfraktion bei 76 bis 78° (10 *mm*) zu gewinnen, welch letztere, nochmals rektifiziert, bei 75 bis 75·5° (10 *mm*) überging. Alle drei Fraktionen waren farblos und keine gab die Eisenchloridreaktion. Die Analyse der Hauptfraktion ergab folgende Werte:

I. 0·3204 *g* Substanz gaben 0·1205 *g* H_2O und 0·5720 *g* CO_2.
II. 0·5040 *g* Substanz gaben 0·1980 *g* H_2O und 0·9071 *g* CO_2.

I. 0·5475 *g* Substanz gaben 0·5990 *g* AgBr.
II. 0·3094 *g* Substanz gaben 0·3366 *g* AgBr.

C_7H_7Br: Ber. C 49·13%; H 4·13%; Br 46·74%. Gef. I C 48·69%; H 4·21%; Br 46·56%. II. C 49·09%; H 4·40%; Br 46·30%.

Die auf Grund dieser Analyse sich ergebende Bruttoformel C_7H_7Br kommt sowohl dem Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$ als auch dem Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$ zu. Da nun das Brom aus der Kette leicht abgespalten werden kann, aus dem Kern jedoch nicht, so wurde zwecks Feststellung, welche Substanz vorliege, folgendermaßen vorgegangen: Wenige Tropfen der Substanz wurden mit Natriumcarbonatlösung kurz gekocht. Die wässerige Flüssigkeit wurde angesäuert und es konnten in ihr nunmehr beträchtliche Mengen Brom sowohl durch Silbernitrat als auch durch Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden. Hieraus ergab sich, daß bei der Destillation von bromacetessigsaurem Benzyl Benzylbromid entstanden ist. Dies wäre nach folgender Gleichung denkbar:

$$\begin{matrix} COO.CH_2.C_6H_5 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2Br \end{matrix} = \begin{matrix} CO \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2 \end{matrix} \Big\rangle O + BrCH_2.C_6H_5$$

Das entstandene Lakton, welches sich von der β-Keto-γ-oxybuttersäure ableitet:

$$\begin{matrix} COOH \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CO \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2 \end{matrix} \Big\rangle$$

ist als Tetronsäure bekannt und von L. Wolff[1] aus dibromacetessigsaurem Äthyl dargestellt worden durch längeres Erhitzen auf 120 bis 130° bei einem Drucke von 30 bis 40 *mm* und nachträgliches Entziehen des Broms mit Natriumamalgam in Sodalösung. Die Tetronsäure ist nach Wolff eine weiße,

[1] A., 291, 226.

krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 141°. Da sich also (nach Wolff) dieses Lakton aus dem Äthylester der Bromacetessigsäure und der Dibromacetessigsäure bildet, in ersterem Falle aber nicht isoliert werden kann, weil es unter den dortigen Versuchsbedingungen nicht beständig ist, war zu erwarten, daß auch bei der Destillation des Benzylesters der Bromacetessigsäure neben Benzylbromid Tetronsäure entstanden war und diese, respektive ihre Zersetzungsprodukte die Destillationsrückstände bildeten.

Um nun festzustellen, ob in diesen Destillationsrückständen nennenswerte Mengen von Tetronsäure erhalten geblieben sind, wurde der Versuch noch einmal wiederholt, wobei 8 *g* Magnesium, 70 *g* Benzylester und 50 *g* Methylester zur Reaktion gebracht wurden. Der Versuch verlief ganz wie oben beschrieben. Nach wiederholtem Fraktionieren wurden folgende Substanzen rein isoliert:

5 *g* bromessigsaures Methyl
18·5 *g* Benzylbromid.

Die Kolbenrückstände der Destillationen wurden zuerst mit wenig Äther, dann mit warmem Wasser extrahiert und die Lösung eingedampft. Obgleich die harzige, schmierige Masse für dieses Verfahren wenig geeignet schien, gelang es doch, eine kleine Menge hellbrauner Kryställchen zu erhalten, die bei 136 bis 141° schmolzen und hieran, sowie an ihren anderen Eigenschaften als Tetronsäure erkannt wurden. Die Hauptmenge der Tetronsäure scheint sich bei den wiederholten Destillationen, ähnlich wie dies bei den Versuchen von Wolff der Fall war, verändert zu haben.

Aus der gewonnenen Menge Benzylbromid rechnet sich mindestens 20prozentige Ausbeute an primär entstandenem bromacetessigsaurem Benzyl.

Da die Ursache der leichten Abspaltbarkeit des Benzylrestes im vorliegenden Falle wohl nur auf die Anwesenheit des γ-ständigen Bromatoms zurückzuführen ist, wurde in einem weiteren Versuche der Magnesiumbromessigsäurebenzylester mit Methylacetat als bromfreier Komponente in Reaktion

gebracht, wobei die Isolierung des Acetessigsäurebenzylesters keine Schwierigkeiten bot.

Einwirkung von Methylacetat auf die Magnesiumverbindung des bromessigsauren Benzyls.

Um Gewißheit darüber zu erlangen, daß das Brom bei der Destillation hinderlich war und sich andrerseits der Benzylester zur Grignard'schen Reaktion verhältnismäßig gut eignet, wurde der Versuch mit bromfreier 2. Komponente angestellt.

4·8 *g* Magnesium wurden mit Äther überschichtet. Hierauf wurden 55 *g* bromessigsaures Benzyl und ein Körnchen Jod zugefügt. Die Reaktion war sehr kräftig. Hierbei war starker Gang des Rührwerkes notwendig, da sich sonst zwei Flüssigkeitsschichten trennten. Zuletzt wurde noch eine Viertelstunde erwärmt und, bis der größte Teil des Magnesiums sich gelöst hatte, abkühlen gelassen. Nun wurden 15 *g* essigsaures Methyl zugeführt. Es trat lebhafte Erwärmung ein. Eine halbe Stunde wurde noch erhitzt, der kalte Kolbeninhalt dann auf Eis gegossen und deutlich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Ätherteil gab mit Eisenchloridlösung keine Färbung. Er wurde über Chlorcalcium über Nacht stehen gelassen. Eine nunmehrige Probe färbte Eisenchloridlösung dunkelrot. Es war dies der einzige Fall bei sämtlichen hier beschriebenen Versuchen, wo sich das Gleichgewicht zwischen der primär entstehenden Ketoform und der Enolform so langsam herstellte, daß dieser Übergang an der Farbreaktion wahrgenommen werden konnte.

Der Ätherteil wurde weiters mit Natriumcarbonatlösung extrahiert. Das Extrakt wurde nun angesäuert und ausgeäthert, der Ätherteil über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es hinterblieben hierbei 6 *g* eines harzigen Rückstandes, während ein Destillat bei 103 bis 104° (15 *mm*) überging. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurden 4·2 *g* eines bei 97° (12 *mm*) siedenden Destillates erhalten, das folgende Analysenzahlen gab:

0·0665 *g* Substanz gaben 0·1674 *g* CO_2 und 0·0388 *g* H_2O.

$C_{11}H_{12}O_3$: Ber. C 68·71%; H 6·30%. Gef. C 68·66%; H 6·53%.

Das Präparat war bromfrei und gab eine intensive Eisenchloridreaktion.

Das acetessigsaure Benzyl ist eine leicht bewegliche, dauernd farblose, geruchlose Flüssigkeit, leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die Ausbeute betrug 11% der Theorie. Es bestätigte sich also die Vermutung, daß der Benzylester an sich bessere Resultate liefert als die anderen höheren Ester, während als das störende Element das Brom angesprochen werden muß.

Dies letztere gewinnt eine weitere Stütze in dem folgenden Versuch.

Einwirkung von Methylacetat auf die Magnesiumverbindung des bromessigsauren Äthyls.

8·1 *g* Magnesium wurden mit 55·7 *g* bromessigsaurem Äthyl in ätherischer Lösung unter Zufügung von Jod in der gewohnten Weise in Reaktion gebracht. Wenn alles Magnesium gelöst war, wurden 24·7 *g* essigsaures Methyl zugefügt. Hierbei trat lebhafte Reaktion ein. Nach halbstündigem Erwärmen wurde der erkaltete Kolbeninhalt auf Eis gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Ätherteil wurde mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, das Extrakt angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherteil wurde mit Chlorcalcium getrocknet und mehrmals fraktioniert. Es wurden endlich 14·5 *g* einer bei 71° (12 *mm*) siedenden Fraktion erhalten, die an ihren Eigenschaften als Acetessigäther erkannt wurde.

Die Ausbeute betrug somit 34% der theoretischen, also wieder mehr als bei dem analogen Versuch mit bromessigsaurem Methyl.

Aus den geschilderten Versuchen ergibt sich, daß sich von den Bromessigsäureestern das bromessigsaure Äthyl am

besten für die Grignard'sche Reaktion eignet, weil die Substanzen mit höheren Estergruppen einerseits zahlreichere Nebenprodukte und Verharzungen verursachen, andrerseits sich gegenüber den nötigen Methoden der Aufarbeitung nicht widerstandsfähig genug erweisen. In zweiter Linie erscheint das bromessigsaure Benzyl für diesen Zweck geeignet. Die Kondensation der erhaltenen Magnesiumverbindung dagegen erfolgt am leichtesten mit Methylestern.

Über das abnormale Verhalten einiger 1,3-Dibrom- und 1,3-Dioxyparaffine

von

Adolf Franke.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1913.)

Gelegentlich der Versuche, von 1,3-Diolen ausgehend über die Bromide und Cyanide zu alkylierten Glutarsäuren und alkylierten Pentamethylendiaminen zu gelangen,[1] wollte ich auch das Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-dibrom durch Behandeln mit Cyankalium in das entsprechende Cyanid überführen. Es zeigte sich aber, daß dieses Bromid, wie auch die Versuchsbedingungen variiert wurden, nicht mit Cyankalium reagierte.

Auch gegen Silberacetat erwies sich das Bromid sehr beständig, doch gelang es durch Anwendung eines großen Überschusses von essigsaurem Silber bei hoher Temperatur (190°) einen Teil des Bromids in das Acetat überzuführen. Dieses Acetat gab beim Verseifen das Propan-2,2-dimethyl-1,3-dioxy, wodurch der Beweis erbracht war, daß dem Dibromid die a priori angenommene Struktur zukomme:

$$CH_2Br.C(CH_3)_2.CH_2Br \rightarrow$$
$$CH_2O(C_2H_3O).C(CH_3)_2.CH_2O(C_2H_3O) \rightarrow CH_2OH.C(CH_3)_2.CH_2OH$$

Vergleicht man das Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-dibrom mit anderen 1, 3-Dibromiden, in welchen die Bromatome sich leicht

[1] A. Franke und M. Kohn, Monatshefte für Chemie, XXIII, 740 (1902).

umsetzen [$CH_2Br.CH_2.CH_2Br$, $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2Br$], so ergibt sich als wahrscheinlicher Grund der Beständigkeit desselben die Besetzung der beiden Wasserstoffatome der mittelständigen Methylengruppe durch Methyl. Weitere Untersuchungen, welche in dieser Richtung unternommen wurden, bestätigten diese Vermutung. Es hat sich gezeigt, daß analog konstituierte Bromide (Methyläthyltrimethylenbromid, Methylpropyltrimethylenbromid) auch außerordentlich beständig sind, sie werden z. B. von kochender Sodalösung selbst bei sehr lange dauernder Einwirkung fast gar nicht verändert.

Auch an dem Dimethyltrimethylenglykol zeigt sich die reaktionshindernde Wirkung der beiden Alkylgruppen am mittelständigen Kohlenstoffatom. Es läßt sich durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure, auch wenn man dieselbe in sehr großem Überschusse anwendet, nur in das Bromhydrin und nicht in das Dibromid umwandeln, von Phosphortribromid wird es erst bei hoher Temperatur angegriffen, wobei in schlechter Ausbeute das Dibromid entsteht, von rauchender Salzsäure, auch von Phosphortrichlorid wird es nicht verändert.

Diese auffallende Beständigkeit des Dimethylpropandioles,[1] seines Bromides und der homologen Verbindungen könnte man durch sterische Hinderung, bewirkt durch die beiden Alkyle am mittelständigen Kohlenstoff erklären. Versuche, die ich gemeinsam mit Leopold Meyer ausgeführt habe, machen aber eine andere Erklärung wahrscheinlicher. Es zeigte sich nämlich, daß das 2, 4-Dimethylpentandibrom-2, 4

$$\begin{array}{c} CH_3.CBr.CH_2.CBr.CH_3 \\ \cdot \qquad\qquad \cdot \\ CH_3 \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

mit Silberacetat und auch mit Wasser leicht reagiert, daß aber bei dieser Reaktion nicht das Diacetat, sondern das Acetat des ungesättigten Alkohols

---

[1] Im entfernten Zusammenhang mit dem Verhalten der oben angeführten Körper könnten auch die Beobachtungen an dialkylierten Malonestern stehen, welche von Fischer und Dilthey, B. B., *35*, 844, und von Hans Meyer, B. B., *39*, 198, gemacht wurden. Siehe auch A. Michael, Z. f. pr. Ch., *72*, 543.

$$CH_3.C{=}CH.COH.CH_3$$
$$\quad\quad\quad

entsprechende Diol erhalten wird. Durch den Eintritt von Phenyl an Stelle von Alkyl scheint also die Bindung der Bromatome gelockert zu werden.

Experimenteller Teil.

Propandiol-1, 3-dimethyl-2, 2 und dessen Derivate.

Gemeinsam mit **Nikolaus Obermayer** und **Franz Streng.**

Darstellung des Propandibrom-1, 3-dimethyl-2, 2:[1] 20 *g* Propandiol-dimethyl[2] wurden mit 45 *g* Phosphortribromid 20 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei sich das Dibromid als fast farbloses, schweres Öl abschied. Es wurde durch Ausschütteln mit Äther von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und der ätherische Auszug nach dem Waschen mit Sodalösung mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation gingen unter einem Druck von 13 *mm* von 68 bis 71° 19·4 *g*. Dibromid über (d. s. 44% der theoretischen Ausbeute).

Einwirkung von kochender Sodalösung auf das Propan-1, 3-dibrom-2, 2-dimethyl.

11·5 *g* des Bromides wurden mit 500 cm^3 Wasser und 16 *g* krystallisierter Soda versetzt und unter Rückflußkühlung gekocht. Nach sechsstündigem Kochen wurde der erkalteten Lösung ein aliquoter Teil entnommen (20 cm^3) und darin durch Ausfällen mit Silbernitrat das jonisierte Brom bestimmt (20 cm^3 ergaben 0·0565 *g* AgBr, das entspricht 7·5% des angewendeten Bromides). Beim weiteren Kochen nahm aber die Umsetzung nur mehr sehr wenig zu, so daß nach 30stündigem Kochen erst 8·4% des Bromides umgesetzt waren (20 cm^3 ergaben 0·0634 *g* AgBr).

Da infolge der Entfernung der entstandenen Bromwasserstoffsäure durch die Soda ein Gleichgewichtszustand nicht eintreten konnte, nahmen wir an, daß dem rohen Bromid eine kleine Menge eines leichter reagierenden Bromides bei-

[1] Gustavson und Popper, Z. f. pr. Ch., *58*, 458.

[2] Franke, Monatshefte für Chemie, XXVI, 43.

gemengt war. Wir trennten daher das noch unangegriffene Bromid von der Sodalösung durch Ausäthern. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wurde im Vakuum (21 *mm*) destilliert, wobei die gesamte Menge (8 *g*) bei 79·5° überging.

0·1658 *g* Substanz gaben 0·2690 *g* AgBr.[1]

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
Br.....	69·04	69·56

Dieses so gereinigte Dibromid wurde nun wieder mit Sodalösung gekocht. Nach 30stündigem Kochen hatten sich 4·3% umgesetzt. 7 *g* unveränderten Dibromides konnten wir zurückgewinnen (Siedepunkt 77° bei 19 *mm*).

Auch nach achtstündigem Erhitzen mit verdünnter Sodalösung im Rohr auf 150° war die Hauptmenge des Bromides unverändert. Es hatten sich 9% desselben umgesetzt.

Einwirkung von Silberacetat auf das Dibromid.

13·5 *g* des durch Kochen mit Sodalösung gereinigten Bromides wurden mit 30 *g* Silberacetat (d. i. die doppelte der berechneten Menge) und etwas Eisessig 24 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Äther versetzt und das zurückbleibende Silberacetat und Silberbromid abgesaugt. Um die Menge des gebildeten Bromsilbers zu bestimmen, wurde der Niederschlag quantitativ vom Filter getrennt und zur Lösung des Silberacetats mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Das Bromsilber wurde im Goochtiegel bei 130° getrocknet und gewogen (9·01 *g* AgBr). Es hatten sich demnach trotz der hohen Temperatur nur 45% des Dibromides umgesetzt.

Der ätherische Auszug wurde destilliert. Nach Vertreiben des Äthers und der Essigsäure unter gewöhnlichem Druck

[1] Diese und die im folgenden angeführten Brombestimmungen wurden nach Liebig durch Glühen mit Kalk ausgeführt.

ging unter vermindertem Druck (15 *mm*) die Hauptmenge von 70 bis 95° über. Nach wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck wurden zwei Fraktionen erhalten, die eine 184 bis 186° (unverändertes Bromid), die zweite 210 bis 212° (der Essigester des Glykols, dessen Siedepunkt von Just mit 212° angegeben ist).[1] Zur weiteren Identifizierung wurde die Fraktion 210 bis 212° mit alkoholischem Kali verseift. Wir erhielten so ein Öl, das bei 200° überdestillierte und schon im Kühlrohr in den für das Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkt 127° erstarrte.

Einwirkung von Cyankalium auf das Dibromid.

Von den vielen Versuchen, das Bromid mit Cyankalium zur Reaktion zu bringen, sei hier nur einer erwähnt: 34 *g* Dibromid wurden mit 20 *g* Cyankalium in wässerig-alkoholischer Lösung anhaltend gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde ausgeäthert und so 20 *g* unveränderten Bromides erhalten. Auch der abdestillierte Alkohol enthielt noch reichliche Mengen Dibromid. Cyanid war nicht entstanden.[2]

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Propandiol-1, 3-dimethyl-2, 2.

10 *g* Glykol wurden mit 200 *g* rauchender Bromwasserstoffsäure (d. i. die zehnfache der berechneten Menge) 10 Stunden lang auf 100° erhitzt.[3] Der Inhalt der Druckflasche, es hatten sich zwei Schichten gebildet, wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verjagen des Äthers destillierte fast die gesamte Menge von 70 bis 85° (12 *mm*), bei nochmaliger Destillation bei 78° (12 *mm*) als

---

[1] Just, Monatshefte für Chemie, XVII, 79 (1896).

[2] Beim Behandeln von $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2Br$ mit Cyankalium in derselben Weise konnte in guter Ausbeute das Cyanid erhalten werden. (Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, XXIII, 743 (1902).

[3] Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen (110°) trat reichlich Verkohlung ein.

farbloses, dickliches Öl, welches sich als reines Bromhydrin (Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom 3) erwies.

0·1968 *g* Substanz gaben 0·2194 *g* AgBr, i. e. 0·0934 *g* Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}OBr$
Br	47·44	47·96

Daß dem Körper tatsächlich die Struktur eines Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom-3 zukommt, konnten wir durch die Reduktion mit Natriumamalgam nachweisen, wobei wir das bekannte Propanol-1-dimethyl-2, 2 erhielten.

$$CH_2Br.C(CH_3)_2.CH_2OH \rightarrow C(CH_3)_3.CH_2OH$$

Reduktion des Bromhydrins.

16 *g* Bromhydrin werden in einer mit Rückflußkühler versehenen Flasche mit 30 *g* Wasser und der zur Lösung des Bromhydrins nötigen Menge Methylalkohol versetzt. Nun werden nach und nach (im Verlauf von 2 Tagen) 300 *g* vierprozentiges Natriumamalgam eingetragen und das gebildete Alkali von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, wobei sich bald reichlich Natriumsulfat ausscheidet.[1] Der Inhalt des Gefäßes wird ausgeäthert und der ätherische Auszug mit Pottasche getrocknet.

Bei der Destillation mit aufgesetztem Dephlegmator geht zuerst Äther und Methylalkohol über, dann unter fortwährendem Steigen der Temperatur bis 120° eine leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, kampferähnlichem Geruch, die im Kühlrohr teilweise erstarrt.

Bei 180° destilliert schließlich noch ein wenig unverändertes Bromhydrin über.

Die Fraktion 66 bis 120° zerfällt bei nochmaliger Destillation in eine Fraktion 80 bis 90° und eine 110 bis 112°. Durch wiederholtes Destillieren der letzteren Fraktion wurde das Propanol-1-dimethyl-2, 2 halogenfrei und rein erhalten. Es siedet bei 112° und schmilzt bei 53°. In reinem Zustande krystallisiert es sehr leicht in langen, farblosen Nadeln, die sich über die

[1] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Reduktion, nachdem ungefähr die Hälfte des Amalgams eingetragen war, zu unterbrechen, mit Äther die Reaktionsprodukte und das unveränderte Bromhydrin vom Natriumsulfat zu trennen und nach Abtreiben des Äthers (Dephlegmator) die Reduktion fortzusetzen.

Gefäßwandung ausbreiten. Als beste Ausbeute an ganz reinem Produkt wurden 4·6 *g* aus 70 *g* Bromhydrin erhalten, d. s. 12·5% der Theorie.

I. 0·1501 *g* Substanz gaben 0·3739 *g* CO_2 und 0·1813 *g* H_2O.
II. 0·1612 *g* Substanz gaben 0·4024 *g* CO_2 und 0·1954 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_{12}O$
	I.	II.	
C	67·94	68·08	68·18
H	13·51	13·56	13·64

Bei den Dampfdichtebestimmungen nach V. Meyer (Xylol) verdrängten:

1. 0·0561 *g* Substanz 15·2 cm^3 Luft ($b = 743$, $t = 22·5$),
2. 0·0624 *g* Substanz 17·0 cm^3 Luft ($b = 740$, $t = 21°$).

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_{12}O$
	I.	II.	
Molekulargewicht ...	94·1	93·3	88

Zur weiteren Identifizierung wurde das Carbinol mit Chromsäure oxydiert. Hierbei wurde außer Essigsäure Trimethylessigsäure in guter Ausbeute erhalten. Dieselbe siedete bei 158° und erstarrte in der Vorlage krystallinisch. Schmelzpunkt 35°. Durch Kochen mit Silberkarbonat wurde die Säure in das Silbersalz übergeführt, welches nach Filtrieren der heißen Lösung in feinen Nadeln ausfiel. Im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet hinterließen 0·0726 *g* Silbersalz beim Glühen 0·0374 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$
Ag	51·51	51·67

Es ist demnach erwiesen, daß die bei der Oxydation des Carbinols erhaltene Säure Trimethylessigsäure ist.

Die oben beschriebene Darstellung des Tertiärbutylcarbinols dürfte der bisher gebräuchlichen aus Trimethylessigsäurechlorid vorzuziehen sein. Sie stellt eine Synthese aus dem nächst niederen Alkohol dar:[1]

[1] In ähnlicher Weise hat Meyersberg Monatshefte für Chemie, XXVI, 41 (1905), durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Propandioldimethyl, wobei er das Jodhydrin erhielt, versucht, zum Propanol-2, 2-methyl zu gelangen. Er erhielt aber nur Spuren eines Alkohols $C_5H_{12}O$, der übrigens nicht krystallisierte.

$$\underset{\text{Propanol-2-methyl}}{CH_3.\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}.CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{Propanal-2-methyl}}{CH_3.\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}.CHO} \rightarrow \underset{\text{Propandiol-2, 2-methyl}}{CH_3.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{C}}.CH_2OH}$$

$$\rightarrow \underset{\text{Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom-3}}{CH_3.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_2Br}{|}}{C}}.CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{Propanol-2, 2-dimethyl}}{CH_3.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}.CH_2OH}$$

Die Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Propandioldimethyl führt also nur zum Bromhydrin und nicht zum Dibromid, wie bei anderen Glykolen. Das fertig gebildete Bromhydrin blieb beim stundenlangen Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure unverändert.

Mit verdünnter Sodalösung hingegen reagiert das Bromhydrin leicht. Schon nach vierstündigem Kochen war die Umsetzung eine vollständige. Hierbei wurde aber nicht das Glykol zurückgewonnen, sondern andere, nicht näher untersuchte, mit Wasserdampf flüchtige Produkte, die ammoniakalische Silberlösung reduzierten.

Einwirkung von rauchender Salzsäure und von Phosphortrichlorid auf das Pentandioldimethyl.

40 *g* Glykol wurden in einer Stöpselflasche mit 400 *g* rauchender Salzsäure versetzt und in die mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, was etwa $^3/_4$ Stunden in Anspruch nahm. Die Lösung wurde nun 8 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Beim Eingießen in Wasser schied sich kein Öl aus.

Der ätherische Auszug hinterließ beim Abdampfen ein Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 204° destillierte und in der Vorlage vollständig erstarrte. Wir konnten so 36 *g* unverändertes Glykol zurückgewinnen.

20 *g* Glykol wurden mit 40 *g* Phosphortrichlorid 24 Stunden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Beim Eingießen in

Wasser schied sich kein Öl ab (also kein Dichlorid). Durch Ausschütteln mit Äther ließ sich das unveränderte Glykol zurückgewinnen.

Propan-1, 3-diol-2, 2-äthylmethyl und dessen Derivate.

Gemeinsam mit **Nikolaus Obermayer.**

Das Glykol wurde in der früher beschriebenen Weise aus Methyläthylacetaldehyd[1] und Formaldehyd in sehr guter Ausbeute erhalten. (Aus 46 *g* Methyläthylacetaldehyd, 82 *g* Formalin [40%] und 23 *g* Kali 58 *g* Glykol, d. i. nahezu die theoretische Menge.) Es siedet unter Atmosphärendruck bei 218 bis 220°, erstarrt beim Abkühlen zu einer weißen, strahligkrystallinischen Masse und schmilzt bei 42°.[2]

Das Propandibrom-1, 3-äthylmethyl-2, 2 wurde, wie oben beschrieben, aus dem Glykol durch Erhitzen mit Phosphortribromid in schlechter Ausbeute (22·5%) erhalten. Es stellt eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die unter einem Drucke von 25 *mm* bei 97° und unter 18 *mm* Druck bei 92° siedet.

I. 0·4012 *g* Substanz gaben 0·6135 *g* AgBr.
II. 0·4430 *g* Substanz gaben 0·6802 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$
	I.	II.	
Br.....	65·07	65·32	65·54

Einwirkung von verdünnter Sodalösung auf das Bromid.

Auch dieses Bromid war mit einer kleinen Menge eines isomeren, reaktionsfähigen Bromids verunreinigt. Nach 24stündigem Kochen, wobei sich (von 6 *g*) 16·5% umgesetzt

---

[1] Dargestellt nach der Claisen'schen Methode, siehe V. Neustädter, Monatshefte für Chemie, XXVI, 43 (1905).

[2] V. Neustädter erhielt dasselbe Glykol aus dem entsprechenden Aldol durch Einwirkung von Kali, Lieben-Festschrift 491.

hatten, wurde das unveränderte Bromid zurückgewonnen. Dieses nun reine Bromid (4 *g*) erwies sich außerordentlich beständig. Nach 33stündigem Kochen mit Sodalösung war die Menge jonisierten Broms so gering, daß in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat kaum eine Trübung eintrat. Das im Kolben befindliche schwere Öl war unverändertes Propandibrommethyläthyl (Siedepunkt 99° bei 26 *mm*).

Einwirkung von essigsaurem Silber auf das Dibromid.

4 *g* des durch Kochen mit Sodalösung gereinigten Bromides wurden mit überschüssigem Silberacetat und Eisessig eine Stunde lang gekocht. Dabei wurde nur 0·1 *g* AgBr erhalten. Zum Vergleich wurde Trimethylenbromid in der gleichen Weise mit Silberacetat und Eisessig gekocht. Nach einstündigem Erhitzen war die Umsetzung vollständig. Das Reaktionsprodukt erwies sich als Trimethylendiacetat (Siedepunkt 200°).

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure.

10 *g* Glykol wurden mit 200 *g* bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr 10 Stunden lang auf 100° erhitzt und weiter behandelt, wie oben beschrieben. Erhalten wurden 9 *g* Bromhydrin, welche bei 98° (17·5 *mm*) übergingen.

I. 0·3245 *g* Substanz gaben 0·3396 *g* AgBr.
II. 0·2534 *g* Substanz gaben 0·2660 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{13}OBr$
	I.	II.	
Br.....	44·54	44·67	44·20

Das Propanol-1-Äthylmethyl-2, 2-brom-3 ist eine farblose, schwer bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Beim Kochen mit Sodalösung reagiert es ziemlich rasch. Das Reaktionsprodukt, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Propan-1, 3-diol-2, 2-propylmethyl und dessen Derivate.

Gemeinsam mit **Friedrich Frank.**

Dieses bisher unbekannte Glykol stellten wir in der schon beschriebenen Weise aus Propylmethylacetaldehyd und Formaldehyd dar. Aus 45 *g* Aldehyd, 56 cm^3 Formalin (32%) und 16·8 *g* Kali erhielten wir 52 *g* Glykol, d. s. 87% der theoretischen Ausbeute. Es siedet bei 121° (10 *mm*) und erstarrt in der Vorlage zu einer reinweißen, strahligen Krystallmasse.

I. 0·1674 *g* Substanz gaben 0·3927 *g* CO_2 und 0·1781 *g* H_2O.
II. 0·1253 *g* Substanz gaben 0·2923 *g* CO_2 und 0·1364 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
	I.	II.	
C	63·98	63·62	63·58
H	11·90	12·18	12·20

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben:

I. 12·6 *mg* Substanz im Anilindampf vergast eine Druckerhöhung von 98 *mm* (Konstante 1060),
II. 16·3 *mg* 125 *mm*.

	Daraus gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_{16}O_2$
Molekulargewicht	136·2	138	132

Zur weiteren Identifizierung wurde das Diacetat in der üblichen Weise durch Kochen mit überschüssigem Anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Es entsteht in guter Ausbeute (aus 6 *g* Glykol 8·3 *g* Acetat) und destilliert bei 115° (10 *mm*) als farblose, dickliche, angenehm riechende Flüssigkeit über.

I. 0·1592 *g* Substanz gaben 0·3557 *g* CO_2 und 0·1349 *g* H_2O.
II. 0·2138 *g* Substanz gaben 0·4770 *g* CO_2 und 0·1795 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}O_2(C_2H_3O)_2$
	I.	II.	
C	60·94	60·85	61·07
H	9·48	9·39	9·32

I. 24·5 *mg* gaben im Anilindampf vergast eine Druckerhöhung von 122 *mm* (Paraffinöl).

II. 16·7 *mg* gaben unter gleichen Umständen eine Druckerhöhung von 82 *mm*.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{11}H_{20}O_4$
Molekulargewicht ...	213	216	216

Bei der Oxydation des Glykols mit Kaliumpermanganat erhielten wir nach dem Ansäuern und Ausäthern einen sauer reagierenden Syrup (Methylpropylmalonsäure), der beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung Methylpropylessigsäure lieferte. Dieselbe wurde durch den Siedepunkt (192 bis 195°), durch das Molekulargewicht (bestimmt durch Titration) und durch Analyse des Silbersalzes identifiziert.

0·3412 *g* Säure (Siedepunkt 192 bis 195°) verbrauchten 29·0 cm^3 $^1/_{10}$normale Kalilauge.

Daraus berechnetes Äquivalentgewicht	Berechnet für $C_7H_{14}O_2$
117·6	116

0·4294 *g* Silbersalz (durch Kochen der Säure mit Ag_2O erhalten) ergaben 0·2089 *g* metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{13}AgO_2$
Ag	48·65	48·42

Das Ergebnis bei der Oxydation bestätigt die a priori zu erwartende Konstitution des Glykols.

$$\begin{array}{ccccc} C_3H_7 & & CH_3 & & CH_3 \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \\ CH_2OH.C.CH_2OH & \rightarrow & COOH.C.COOH & \rightarrow & COOH.CH + CO_2 \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \\ CH_3 & & C_3H_7 & & C_3H_7 \end{array}$$

Das Pentan 2, 2-Methylol ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es siedet auch unter gewöhnlichem Druck (753 *mm*) unzersetzt bei 230° und schmilzt bei 44°.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und von Phosphortribromid auf das Glykol.

Während das Propandiol-1,3-methyl-2,2 und das Propandiol-1,3-methyläthyl-2,2, wie gezeigt wurde, beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure die entsprechenden Bromhydrine liefern, zersetzt sich das Propan-1,3-diol-2,2-methylpropyl bei dieser Reaktion. Es gelang uns nicht, ein einheitliches Produkt zu isolieren. Als wir statt wässriger Bromwasserstoffsäure Bromwasserstoff in Eisessig verwendeten, erhielten wir an Stelle des Bromides das Diacetat des Glykols.

Mit Phosphortribromid in der schon beschriebenen Weise erhitzt, lieferte das Glykol das Dibromid. Es wurde in einer Ausbeute von 23% der Theorie erhalten und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche im Vakuum (12 *mm*) von 98 bis 103° übergeht.

0·2332 *g* Substanz gaben 0·3356 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}Br_2$
Br	61·24	61·98

Einwirkung von kochender Sodalösung auf das Dibromid.

Nach den Erfahrungen, welche wir beim Dimethyltrimethylenbromid und beim Methyläthyltrimethylenbromid gemacht hatten, reinigten wir das Bromid durch achtstündiges Kochen mit Sodalösung. Dabei hatten sich 5% umgesetzt. Das zurückgewonnene Bromid destillierte konstant bei 96° (10½ *mm*).

I. 0·3058 *g* Substanz gaben 0·4468 *g* AgBr.
II. 0·2761 *g* Substanz gaben 0·4028 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}Br_2$
	I.	II.	
Br.....	62·18	62·08	61·98

Dieses so gereinigte Bromid erwies sich als außerordentlich beständig. 5·63 *g* Dibromid wurden mit 6·8 *g* Soda und 200 *cm*³ Wasser unter Rückflußkühlung erhitzt und wiederum zeitweilig nach dem Erkalten in 20 *cm*³ das jonisierte Brom bestimmt.

Es hatten sich

nach	3stündigem	Kochen	0·24%
»	11 »	»	0·9 %
»	20 »	»	1·36%

des Bromides umgesetzt.

Propandiol-1, 3-methylphenyl-2, 2.

Gemeinsam mit **Friedrich Frank.**

Auch dieses Glykol wurde in der beschriebenen Weise aus Formaldehyd und Phenylmethylacetaldehyd neu dargestellt. Aus 100 *g* Aldehyd wurden 105 *g* Glykol erhalten, d. 's. 85% der theoretischen Ausbeute. Es siedet unter vermindertem Druck (12 *mm*) bei 165°, unter Atmosphärendruck (753 *mm*) bei 295 bis 296° und schmilzt bei 75°. Aus der alkoholischen Lösung erhält man das Glykol in wohl ausgebildeten rechtwinkeligen Tafeln (dem Pinakon ähnlich).

I. 0·1678 *g* Substanz gaben 0·4436 *g* CO_2 und 0·1269 *g* H_2O.
II. 0·2104 *g* Substanz gaben 0·5564 *g* CO_2 und 0·1595 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$
	I.	II.	
C	72·10	72·12	72·25
H	8·46	8·48	8·49

Das Diacetat des Glykols, eine dicke, farblose Flüssigkeit, siedet bei 175° (16 *mm* Druck) und war schon nach einmaliger Destillation rein.

I. 0·1350 *g* Substanz gaben 0·3314 *g* CO_2 und 0·0886 *g* H_2O.
II. 0·1680 *g* Substanz gaben 0·4138 *g* CO_2 und 0·1100 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$
C	66·95	67·18	67·16
H	7·34	7·32	7·25

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure wurde ein dunkel gefärbtes Öl erhalten, das sich beim Destillieren im Vakuum unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzte und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Einwirkung von Phosphortribromid.

Da das Tribromid auf das Glykol schon in der Kälte heftig einwirkt, wurde zur Vervollständigung der Reaktion nur auf 45° im Bombenrohr erhitzt. Nach Öffnen des Rohres, wobei Ströme von Bromwasserstoff entwichen, wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach zweimaliger Destillation im Vakuum erhielten wir Dibromid (7·2 *g* aus 10 *g* Glykol) als farbloses, dickes Öl, welches bei 140° (12 *mm*) konstant überging.

I. 0·1287 *g* Substanz gaben 0·1929 *g* CO_2 und 0·0484 *g* H_2O.
II. 0·2473 *g* » » 0·3715 *g* CO_2 » 0·0904 *g* H_2O.
III. 0·2675 *g* » » 0·3415 *g* AgBr.
IV. 0·3146 *g* » » 0·4030 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{10}H_{12}Br_2$
C.....	40·88	40·97	—	—	41·10
H.....	4·21	4·09	—	—	4·14
Br	—	—	54·33	54·22	54·79

Einwirkung von kochender Sodalösung auf das Dibromid.

5·3647 *g* wurden mit 5·3 *g* Soda krystallisiert und 100 cm^3 unter Rückflußkühlung gekocht und von Zeit zu Zeit in 10 cm^3 der Lösung das jonisierte Brom bestimmt.

Es hatten sich umgesetzt:

nach	1stündigem	Kochen	20·38%
»	3	»	53·54%
»	7	»	88·55%
»	11	»	99·20%

des Bromides.

Während das Dimethyltrimethylenbromid, das Methyläthyltrimethylenbromid und das Methylpropyltrimethylenbromid, wie früher gezeigt wurde, von kochender Sodalösung äußerst schwer angegriffen wird, hat sich das Methylphenyltrimethylenbromid schon nach elfstündigem Kochen vollständig umgesetzt. Hierbei war das Glykol nicht zurückgebildet worden.

Pentandiol-2, 4-dimethyl-2, 4.

Gemeinsam mit **Leopold Mayer.**

Dieses Glykol wurde aus dem Diacetonalkohol durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid erhalten[1] in einer Ausbeute von 40%. Es siedet bei 98° (13 *mm*).

Pentandibrom-2, 4-dimethyl-2, 4.

Da wir bei der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Glykol ein leicht zersetzliches Öl erhielten, welches sich nicht reinigen ließ, wendeten wir Bromwasserstoff, gelöst in Eisessig an.[2]

6 *g* Glykol in wenig Eisessig gelöst, wurden in 50 *g* eisgekühltem Bromwasserstoff-Eisessig (18%) gegossen. Nach dem Verdünnen mit Eisstücken wurde ausgeäthert, mit Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Schon beim Abdestillieren des Äthers, noch mehr aber bei dem Versuche, im Vakuum zu destillieren, trat Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein. Wir vermieden daher bei einem zweiten Versuche jegliche Erwärmung

[1] A. Franke und M. Kohn, Monatshefte für Chemie, XXVIII, 997.

[2] Harries, Ann., 343.

des gebildeten Bromides. Der Äther wurde im Vakuum abgesaugt und der Rückstand in einer Kältemischung abgekühlt, wo er bald erstarrte. Der Krystallbrei wurde nun auf eine gut gekühlte Tonplatte gebracht und rasch in einen abgekühlten Exsikkator gestellt. Nach ungefähr zwei Stunden waren die öligen Verunreinigungen aufgesaugt. So wurde das Bromid in Form von glitzernden, schneeweißen Krystallen erhalten. Zur Analyse wurden sie nun in ein Wägegläschen übertragen, wo sie rasch schmolzen, und noch mit einem Stückchen frisch geschmolzenen Chlorcalciums versetzt.

I. 0·1948 *g* Substanz gaben 0·2840 *g* AgBr.
II. 0·2485 *g* » » 0·3612 *g* AgBr.
III. 0·2285 *g* » » 0·3325 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_{14}Br_2$
	I	II	III	
Br.....	62·04	61·85	61·92	61·97

Da bei der beschriebenen Art der Reindarstellung sehr viel von dem Bromid verloren geht, haben wir die folgenden Versuche mit dem rohen Bromid, so wie es nach dem Absaugen des Äthers erhalten wird, ausgeführt, uns aber nachträglich überzeugt, daß mit dem reinen Bromid dieselben Produkte erhalten werden.

Einwirkung von essigsaurem Silber auf das Dibromid.

29 *g* Rohbromid wurden in wenig Eisessig gelöst und dann allmählig 50 *g* Silberacetat zugefügt. Unter starker Erwärmung trat sogleich Reaktion ein, die durch Einstellen in kaltes Wasser gemäßigt wurde. Nachdem das ganze Acetat eingetragen war, wurde einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und dann vom gebildeten Bromsilber abgesaugt. Das Filtrat wurde destilliert, wobei zuerst Äther und Eisessig, dann die Hauptmenge von 156 bis 158° überging. Eine kleine Menge destillierte bei 200°.

Fraktion 156 bis 158°.

I. 0·1469 *g* Substanz gaben 0·3746 *g* CO_2 und 0·1448 *g* H_2O.
II. 0·1242 *g* Substanz gaben 0·3158 *g* CO_2 und 0·1153 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{16}O_2$
	I.	II.	
C	69·55	69·35	69·23
H	11·03	10·39	10·35

Acetylbestimmung:

I. 0·5932 *g* Substanz verbrauchten 19·03 *cm*³ 1/5 normales KOH.
II. 0·5290 *g* Substanz verbrauchten 17·20 *cm*³ 1/5 normales KOH.

In 100 Teilen:

Acetyl gefunden		Berechnet für $C_7H_{13}O.C_2H_3O$
I.	II.	
27·61	27·98	27·56

Molekulargewicht nach V. Meyer:

I. 0·2116 *g* Substanz verdrängten 35·1 *cm*³ Luft (*b* = 741 *mm*, *t* = 18°).
II. 0·0691 *g* Substanz verdrängten 11·55 *cm*³ Luft (*b* = 751 *mm*, *t* = 17·5°).

Gefundenes Molekulargewicht		Berechnet für $C_9H_{16}O_2$
I.	II.	
150	146	156

In Chloroformlösung addiert der Körper Brom.

Aus den angeführten Eigenschaften der Substanz ergibt sich, daß sie identisch ist mit dem Acetat des Penten-2-ol-4-dimethyl-2,4, welchen Körper Nemlich auf anderem Wege dargestellt hat.[1]

Die Fraktion 200 bis 210° wurde im Vakuum destilliert und so eine konstant bei 99° (13 *mm*) siedende, schwer bewegliche, farblose Flüssigkeit erhalten.

[1] Monatshefte für Chemie, XXVIII, 997, 1002.

I. 0·1403 *g* Substanz gaben 0·3201 *g* CO_2 und 0·1262 *g* H_2O.
II. 0·1279 *g* Substanz gaben 0·2922 *g* CO_2 und 0·1164 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{18}O_3$, $(CH_3)_2.COH.CH_2.C(CH_3)_2.OC_2H_3O$
	I.	II.	
C	62·22	62·31	62·00
H	10·06	10·18	10·44

Acetylbestimmung:

0·7623 *g* Substanz verbrauchten 23·66 *cm*³ 1/5 normales KOH.

In 100 Teilen:

Acetyl gefunden	berechnet
26·71	24·70

Es liegt daher nahe, diesen Körper als Monoacetylderivat des Glykols aufzufassen, das vielleicht mit geringen Mengen Monoacetat des ungesättigten Alkohols verunreinigt ist. Das zu erwartende Diacetat ist er jedenfalls nicht. Wir haben dieses auf anderem Wege dargestellt, durch Behandeln des Glykols mit Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise. Das Diacetat des Pentandiol-2, 4-dimethyl-2, 4 stellt eine rein weiße, krystallinische Masse dar, welche bei 51° schmilzt und bei 98° (11 *mm*) siedet.

I. 0·2012 *g* Substanz gaben 0·4491 *g* CO_2 und 0·1636 *g* H_2O.
II. 0·1776 *g* Substanz gaben 0·4010 *g* CO_2.[1]

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$
	I.	II.	
C	60·88	61·58	61·05
H	9·10	—	9·34

Acetylbestimmung:

I. 0·2423 *g* Substanz verbrauchten 11·17 *cm*³ 1/5 normales KOH.
II. 0·2570 *g* Substanz verbrauchten 11·95 *cm*³ 1/5 normales KOH.

[1] Das Chlorcalciumrohr zerbrach vor dem Wägen.

In 100 Teilen:

Acetyl gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}O_2(C_2H_3O)_2$
I.	II.	
39·67	40·02	39·81

Bei der Einwirkung von Cyankalium auf das Pentan-2,4-dibrom-2,4-dimethyl in wässerig alkoholischer Lösung wurde kein Nitril, sondern der ungesättigte Alkohol $C_7H_{14}O$ erhalten, welcher sich identisch erwies mit dem von Nemlich auf anderem Wege erhaltenen Penten-2-ol-4-dimethyl-2,4.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XXVIII, 1002.

Über die Kondensation des Phloroglucins mit Aldehyden

(I. Mitteilung)

von

F. Wenzel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1913.)

Die große Leichtigkeit, mit der Phenole und Phenoläther mit Aldehyden sich unter der Einwirkung von Säuren unter Austritt von Wasser zu kondensieren vermögen, veranlaßte viele Forscher, sich in diesem Gebiete zu betätigen. Der erste derselben war v. Baeyer,[1] welcher in einer Reihe von Arbeiten auf diesem einfachen Wege zu Derivaten des Di- und Triphenylmethans gelangte. Später haben dann Claisen, Caro, Liebermann, Möhlau und zahlreiche andere Forscher ihre Aufmerksamkeit namentlich jenen Kondensationsprodukten zugewendet, welche zu den Aurinen, Xanthenen und Fluoronen in Beziehung stehen.

In direktem Gegensatze zu der Leichtigkeit, mit welcher die Kondensationsprodukte sich bilden, steht die Schwierigkeit, wohldefinierte, einheitliche oder gar krystallisierte Produkte zu gewinnen. Zumeist wurden mehr oder minder gefärbte Substanzen erhalten, die in mühevoller Arbeit günstigstenfalls in mikrokrystallinische Form gebracht werden konnten und deren Analysen auch keine zuverlässigen Schlüsse bezüglich ihrer Zusammensetzung ermöglichten. Charakteristisch für die

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges. *5*, 25, 280, 1094; *6*, 220 ff.

Schwierigkeiten, die sich dem Studium dieser relativ einfachen Kondensationsprodukte in der Regel entgegenstellen, sind die einander widersprechenden Formulierungen für einen und denselben Körper, zu denen verschiedene Forscher auf Grund ihrer Untersuchungen gelangten. So stellte beispielsweise für das Kondensationsprodukt aus β-Naphthol und Benzaldehyd v. Baeyer[1] die Formel $C_{34}H_{26}O_3$ ($2C_6H_5CHO+2C_{10}H_7OH-H_2O$), Trczinsky[2] die Formel $C_{68}H_{46}O_3$ ($4C_6H_5CHO+4C_{10}H_7OH-5H_2O$) und Claisen[3] endlich bewies, daß ihm die Formel $C_{27}H_{18}O$ ($C_6H_5CHO+2C_{10}H_7OH-2H_2O$) zukommt. Rogow[4] bemerkt hierzu, daß man bei der Kondensation von β-Naphthol mit verschiedenen Aldehyden unter Umständen anscheinend ganz reine Körper erhält, die, obwohl sie den richtigen Schmelzpunkt zeigen, bei der Analyse Zahlen ergeben, die für die Kondensate ganz andere Formeln rechtfertigen würden, als ihnen in Wirklichkeit zukommen. Eine andere Schwierigkeit für die richtige Formulierung vieler dieser Produkte liegt in der häufig sehr nahen perzentuellen Zusammensetzung der verschiedenen in Betracht kommenden Körper, was auch Claisen[5] und Liebermann und Lindenbaum[6] hervorheben. Letztere weisen endlich auch darauf hin, daß bei diesen Kondensationen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen verschiedene, zuweilen sogar mehrere Produkte gleichzeitig entstehen können.

Wesentlich kompliziertere Verhältnisse als bei allen andern Phenolen sind beim Phloroglucin zu erwarten, da zu den angeführten Schwierigkeiten noch der Umstand hinzutritt, daß dasselbe befähigt ist in tautomerer Form zu reagieren und somit an der Kondensation in der Enolform, in der Ketoform und auch in beiden Formen gleichzeitig als Phlorodiol oder als Phlorodion beteiligt sein kann und daß unter Umständen an einem Phloroglucin der Eintritt eines Aldehydrestes nicht bloß einmal, sondern zwei- und selbst dreimal erfolgen kann. In der Literatur

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *5*, 280.
[2] Ebenda, *17*, 499.
[3] Annalen der Chemie, *237*, 261.
[4] Ber. der Deutschen chem. Ges., *33*, 3535.
[5] Annalen der Chemie, *237*, 261.
[6] Ber. der Deutschen chem. Ges., *371*, 1178.

finden sich bereits Beispiele für diese Fälle vor. Mit den gesättigten Fettaldehyden kondensiert sich das Phloroglucin in der Enolform, mit dem o-Aminobenzaldehyd nach Eliasberg und Friedländer[1] in der Ketoform und mit Salicylaldehyd[2] in beiden Formen gleichzeitig. Benzaldehyd endlich scheint mehrmals mit einem Molekül Phloroglucin in Reaktion zu treten, da das entstehende Produkt alkaliunlöslich ist.

Bezüglich des Molekularverhältnisses zwischen Phloroglucin, Aldehyd und ausgetretenem Wasser bei der Kondensation läßt sich eine allgemein giltige Regel keinesfalls erwarten; es scheint vielmehr der Kondensationsmodus sich von Fall zu Fall verschieden zu gestalten und außerdem von dem Kondensationsmittel, dem Lösungsmittel, der Konzentration und Temperatur abhängig zu sein.

Für das spezielle Studium der Phloroglucinaldehydkondensation waren jedoch noch andere Momente maßgebend, welche dieselbe wichtig erscheinen ließen. Die bekannte Phloroglucinsalzsäurereaktion auf Lignin und Zuckerarten, welche man im Falle des Lignins ursprünglich nur dem in diesem gewöhnlich enthaltenen Vanillin zuschrieb, veranlaßte zunächst Etti[3] diese Kondensation einer näheren Untersuchung zu unterziehen und später waren es hauptsächlich Councler, Tollens und Pinoff, die sich mit der Zucker-Phloroglucinkondensation beschäftigten. Die Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete bieten jedoch ein recht trostloses Bild.

Councler[4] stellte durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die wässerigen Lösungen von Phloroglucin und verschiedenen Zuckerarten Kondensationsprodukte her, deren Analyse ihn zu folgender Annahme führte: Es sollten sich kondensieren 3 Moleküle Phloroglucin mit
3 Moleküle Arabinose, beziehungsweise Xylose unter Austritt von $6\,H_2O$,

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *25*, 1758.

[2] Weidel und Wenzel, Monatshefte für Chemie, *21*, 62; Schreier und Wenzel, Monatshefte für Chemie, *25*, 311; Liebschütz und Wenzel, Monatshefte für Chemie, *25*, 319.

[3] Monatshefte für Chemie, *3*, 637.

[4] Chemiker-Zeitung, *1894*, 1617; Ber. der Deutschen chem. Ges., *28*, 24.

3 Moleküle Galaktose, beziehungsweise Mannose unter Austritt von 8 H_2O,
3 Moleküle Dextrose unter Austritt von 9 H_2O,
3 Moleküle Lävulose unter Austritt von 10 H_2O.

Es scheint ihm nicht unmöglich, daß auch ein Zucker existiert, von welchem 3 Moleküle mit 3 Molekülen Phloroglucin unter Austritt von 7 H_2O kondensiert werden könnten; er hat jedoch einen solchen nicht gefunden.

Tollens[1] gibt als Resultat der Untersuchungen, die von ihm, Wheeler,[2] Allen[3] und Bertrand[4] angestellt wurden, an, daß beim Erwärmen einer Lösung, die Pentosen enthält, mit dem gleichen Volumen Salzsäure und etwas Phloroglucin eine kirschrote Färbung eintritt, welche durch einen Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* spektral charakterisiert ist. Er benützte diese zum Nachweis von Pentosen nach seiner »Absatzmethode«.

Pinoff[5] führte in alkoholischer Lösung die Kondensation von 1 Mol Arabinose mit 1, respektive $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{16}$ Mol Phloroglucin mit wechselnden Salzsäuremengen aus und gelangte zu roten Lösungen, welche drei Absorptionsstreifen zeigten. Bei äquimolekularen Lösungen tritt nur der Pentosenstreifen auf. Da auch Lösungen hergestellt werden konnten, die bloß je einen der beiden anderen Streifen zeigen, schließt er, daß 3 Kondensationsprodukte existieren.

Die Widersprüche bezüglich des Kondensationsmodus und der Formulierung der verschiedenen Aldehydkondensationsprodukte treten beim Phloroglucin in viel krasserer Form als bei anderen Phenolen hervor, was wohl auf die fast durchwegs amorphe Beschaffenheit und die geringe Beständigkeit dieser Produkte zurückzuführen ist. Schon an dem Falle der Formaldehydkondensation kann dies beobachtet werden. Councler[6] zog aus den Analysenzahlen dieses Kondensationsproduktes

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *29*, 1202.
[2] Ebenda, *22*, 1046.
[3] Ebenda, *23*, 137.
[4] Ebenda, *24*, 964.
[5] Ebenda, *38*, 766.
[6] Chem.-Ztg., *20*, 599.

den Schluß, daß Phloroglucin sich mit Formaldehyd nach dem Schema »2+1—1 W.« kondensiert, Clowes und Tollens[1], die diese Kondensation zwecks Ausarbeitung einer quantitativen Formaldehyd-Bestimmung einer eingehenden Untersuchung unterzogen, fanden auf Grund von Ausbeutebestimmungen das Verhältnis »1+1—1 W.«, konnten aber die von ihnen ermittelten Analysenwerte nur unter der ziemlich seltsamen Annahme, daß das Produkt auf 7 Moleküle 1 Mol Wasser trotz Trocknen im Vakuum beibehält, mit diesem Kondensationsmodus in Einklang bringen und einige Jahre darauf fand Böhm,[2] ohne, wie es scheint, von der Clowes-Tollens'schen Arbeit Kenntnis zu haben, auf Grund der von ihm ersonnenen Alkalispaltungsmethode wiederum, in der Hauptsache wenigstens, die ursprüngliche Deutung Counclers bestätigt, wobei jedoch in geringer Menge auch kompliziertere Produkte nachgewiesen erscheinen. Beim Studium der Kondensation von Furforol mit Phloroglucin[3]) — um ein anderes Beispiel anzuführen —, konnten zwar Welbel und Zeisel die von Councler bezüglich dieser Kondensation ausgesprochenen Ansichten widerlegen, sie waren jedoch nicht imstande, trotz einer langen und vielfach variierten Versuchsreihe, zu einer präzisen Vorstellung über den Verlauf der Kondensation zu gelangen.

Das krystallisierte Material ist, wie schon erwähnt, speziell auf dem Phloroglucingebiete äußerst spärlich vertreten. In der Literatur wird, meines Wissens, nur über zwei solche Fälle berichtet: Beim Vanillin[4] und beim Glycerinaldehyd,[5] mit denen sich Phloroglucin im Verhältnis »2+1—1 H_2O« kondensieren sollte. Was den ersteren Fall betrifft, so erscheinen die diesbezüglichen Angaben recht bedenklich, nachdem Danckwortt[6] bei der Kondensation von Bromvanillin, die genau unter Einhaltung der Etti'schen Reaktionsbedingungen ausgeführt wurde, nur ein amorphes Kondensat erhalten konnte, dessen *Br*-Bestim-

[1] Bericht der Deutschen chem. Gesellschaft, *32*, 2842.
[2] Annalen der Chemie, *329*, 270.
[3] Monatshefte für Chemie, *16*, 283.
[4] Etti, l. c.
[5] Wohl, Neuberg, B. *33*, 3104.
[6] Bericht der Deutschen chem. Gesellschaft, *42*, 4163.

mung auf das Kondensationsschema »1 + 1 — 1 H_2O« schließen ließ. Die im III. Teile der vorliegenden Mitteilung mit dem Vanillin selbst wiederholten Versuche führten ebenfalls nur zu einem amorphen Produkte, das gleichfalls als nach dem letztangeführten Schema entstanden, gedeutet werden muß und somit mit den Danckwortt'schen Angaben sich in Übereinstimmung befindet. Bezüglich des Glycerinaldehyds sei folgendes bemerkt. Die Verfasser geben an, daß eine wässerige Lösung von 1 Mol Glycerinaldehyd und 2 Mol Phloroglucin mit 2 bis 3 Tropfen H_2SO_4 versetzt, nach neun- bis zehnstündigem Stehen bei Zimmertemperatur eine reichliche Ausscheidung von farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen erfolgen ließ. Hierzu ist zu bemerken, daß die angewendete Wassermenge nicht ausreicht, das Phloroglucin in Lösung zu erhalten und daß die Säurekonzentration zu gering ist, um eine Kondensation herbeizuführen. Die Analyse des ausgeschiedenen Produktes gab ihnen folgendes Resultat:

0·2015*g* Substanz lieferten 0·4094*g* CO_2 und 0·1072*g* H_2O entsprechend

55·41% C und 5·91% H

statt der für die Formel $C_{15}H_{16}O_8$ ($2C_6H_6O_3 + C_3H_6O_3 - H_2O$) berechneten

55·56% C und 5·56% H.

Leider hat sich jedoch hier in die Berechnung der theoretischen Prozentwerte für H bei den Verfassern ein verhängnisvoller Rechenfehler eingeschlichen, denn die Formel $C_{15}H_{16}O_8$ verlangt für H nicht 5·56%, sondern 4·93%; es differieren somit die gefundenen Werte von den theoretischen um zirka 1%, was natürlich die ganze Formulierung vollkommen illusorisch erscheinen läßt. Aus einem anderen Grunde, der sich aus den Resultaten der vorliegenden Arbeit ergibt und an geeigneterem Orte ausführlich erörtert wird, erscheint überhaupt die Elementaranalyse speziell in diesem Falle für die Formeldeutung sehr unverläßlich, und es müßte daher die sich aus ihr ergebende Schlußfolgerung ohnehin mit großer Reserve aufgenommen werden. Aus dem Vorhergehenden erhellt wohl zur Genüge, daß auch diese beiden Fälle kein besonderes Vertrauen zu erwecken geeignet sind, und daß man wohl guten Grund hat zu bezweifeln, ob überhaupt bei der

Kondensation mit Phloroglucin in irgendeinem Falle Aussicht auf Erhaltung eines krystallisierten Körpers vorhanden ist.

Die bisher angeführten Tatsachen und Betrachtungen lassen wohl klar erkennen, unter welchen ungünstigen Auspizien die vorliegende Untersuchung über die Kondensation von aliphatischen Oxyaldehyden mit Phloroglucin — eine Aufgabe, deren Lösung wegen ihrer Beziehung zu der Zucker-Phloroglucinreaktion nicht ohne Bedeutung erschien —, in Angriff genommen wurde. Es geschah dies weniger in der Hoffnung, vom Glücke in bezug auf Erhaltung neuer, wohldefinierter Körper begünstigter zu sein, was auch in der Tat nicht erreicht werden konnte, als vielmehr in der Absicht, durch abgeänderte Studienbedingungen eventuell zu neuen Gesichtspunkten hinsichtlich dieses scheinbar so verworrenen Kondensationsmechanismus zu gelangen. In diesem Sinne konnten einige Resultate erzielt werden, über die im folgenden berichtet werden soll.

I. Über die Kondensation des Phloroglucins mit aliphatischen Aldehyden und Oxyaldehyden

von

L. Finkelstein.

Zunächst wurde auf die Kondensation des Phloroglucins mit β-Oxyaldehyden eingegangen, da bei diesen einfachere Kondensationsverhältnisse zu erwarten waren und daher die Methodik der Bearbeitung dieses schwierigen Gebietes leichter gefunden werden konnte. Die ersten Versuche erstreckten sich mit Rücksicht auf die leichte Zugänglichkeit des Materials auf die

Kondensation des Phloroglucins mit Acetaldol.

Dasselbe wurde nach Orndorff und Newbury[1] unter Berücksichtigung der von Wegscheider und Späth[2] ange-

[1] Monatshefte für Chemie, *13*, 516.

[2] Ebenda, *31*, 997.

gebenen Verbesserungen dargestellt. Ein Versuch, die Kondensation nach der Methode von Claisen durch Erhitzen der Substanzen mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohre herbeizuführen, lieferte keine greifbaren Resultate; es wurde nur eine dunkelbraune harzige Masse erhalten, aus der sich kein irgendwie definierter Körper isolieren ließ. In alkoholischer Lösung unter der Einwirkung von Salzsäure — eine Arbeitsweise, wie sie Councler bei den Zuckerarten und Etti beim Vanillin anwendeten — wurde das Kondensat in Form dichter, roter Massen erhalten, die sich schwer filtrieren ließen und nicht ganz von Salzsäure befreit werden konnten, wie dies auch bei Etti's Vanillinprodukt der Fall war. Die Analyse des so hergestellten, zur Gewichtskonstanz im Vacuum getrockneten Produktes ergab Werte, die zunächst sich nicht auf eine bestimmte Formel deuten ließen, die aber auf Grund später anzuführender Erwägungen ihre befriedigende Erklärung finden können. Nicht günstiger gestalteten sich die Resultate bei der Kondensation in essigsaurer Lösung durch konzentrierte Schwefelsäure — ein Verfahren, dessen sich besonders Danckwortt bei seinen diesbezüglichen Arbeiten bediente. Erst die Kondensation mit Schwefelsäure in wässeriger Lösung lieferte ein Kondensat von hellerer Farbe und mehr pulveriger Beschaffenheit. Seine Analysenwerte führten jedoch auch zu keiner direkten Formulierung des Produktes.

Aus diesen Vorversuchen konnte der Schluß gezogen werden, daß der Verlauf der Kondensation nicht allein von der Art des Kondensationsmittels, sondern ganz wesentlich auch von der Temperatur abhängig ist, bei welcher die Kondensation durchgeführt wird und daß wahrscheinlich das zunächst sich bildende Kondensationsprodukt nachträglich eine ziemlich weitgehende Veränderung erfährt, worauf die mehr oder minder intensive Rotfärbung der bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedener Einwirkungsdauer erhaltenen Kondensate hindeutet. Es war also zu erwarten, daß bei Einhaltung niederer Temperaturen, Anwendung möglichst geringer Säuremengen und rascher Aufarbeitung das zuerst entstehende Kondensationsprodukt auch unverändert gewonnen werden könnte, was sich in der Tat bestätigte.

Die Kondensation wurde in folgender Weise ausgeführt: 2 Mol Phloroglucin wurden in der 120fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, welche eben ausreicht dafür, daß beim Abkühlen der Lösung auf zirka 6° C. keine Ausscheidung eintritt. Die filtrierte Lösung wurde mit 4 bis 5 Volumprozenten konzentrierter Schwefelsäure versetzt und in dieselbe nach Abkühlung auf die oben angegebene Temperatur eine Lösung von 1 Mol Acetaldol in wenig Wasser eingetragen. Die Lösung wurde umgeschwenkt und durch Kühlung mit Eis auf der gleichen Temperatur erhalten. Es trat dabei schon nach wenigen Minuten eine milchweiße Trübung auf, die sich ziemlich rasch vermehrte und bald eine Schicht dichter, schneeweißer Flocken am Boden des Gefäßes zur Ausscheidung brachte. Da die Beobachtung gemacht wurde, daß das Kondensationsprodukt bei längerem Stehen in der Reaktionsflüssigkeit allmählich eine rötlichgelbe Färbung annimmt, was mit einer chemischen Veränderung desselben in Zusammenhang stehen dürfte, wurde nicht das Ende der Umsetzung abgewartet, wozu unter den gegebenen Bedingungen mehrere Stunden erforderlich gewesen wären, sondern es wurde die nach einer halben Stunde ausgeschiedene Substanzmenge durch mehrmaliges Dekantieren mit eisgekühltem Wasser, Filtrieren durch ein gehärtetes Filter (Absaugen und das damit verbundene Luftdurchsaugen erwies sich für die zarte Beschaffenheit des Produktes nachteilig) und Auswaschen mit gekühltem Wasser vollkommen von Schwefelsäure befreit und dann im Vacuum getrocknet. Die ursprüngliche Farblosigkeit des Kondensationsproduktes ließ sich jedoch trotz des Arbeitens bei niedriger Temperatur nicht vollkommen erhalten, da es sich während des ziemlich langwierigen Auswaschens doch ein wenig gelblich verfärbte, so daß es in trockenem Zustande ein zartes, hellgelbes Pulver darstellte, welches beim Waschen an der Luft, besonders unter der Einwirkung des Lichtes, eine immer dunklere Farbe annahm. Bei Erhitzen zersetzt sich dasselbe ganz allmählich. Es ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, leichtlöslich mit hell- bis dunkelroter Farbe in Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigester und in kalten, verdünnten Alkalien. Aus den erstgenannten der organischen Lösungsmittel kann es durch Verdünnen mit Wasser, aus der Lösung in

Alkalien durch Ansäuern, wieder ausgefällt werden. Daß das Produkt auf keine Art in krystallinischer Form erhalten werden konnte, bedarf wohl nach dem in der Einleitung Vorausgeschickten kaum noch der Erwähnung. Da beobachtet wurde, daß die Substanz durch das Lösen und Wiederausfällen eine mehr schleimige Konsistenz und eine bedeutend intensivere Färbung annahm, wurde im Interesse der Erhaltung eines möglichst unveränderten Produktes von jeglicher weiterer Reinigung abgesehen und für Analysenzwecke das direkt ausgeschiedene und gewaschene Reaktionsprodukt nach dem Trocknen im Vacuum verwendet.

Eine Schwefelsäurebestimmung nach Carius ergab, daß das Produkt vollkommen frei von Schwefelsäure ist.

I. 0·2469 *g* Substanz gaben 0·5555 *g* CO_2 und 0·1310 *g* H_2O.

II. 0·2281 *g* Substanz gaben 0·5111 *g* CO_2 und 0·1263 *g* H_2O.

III. 0·1735 *g* Substanz gaben 0·3891 *g* CO_2 und 0·0978 *g* H_2O.

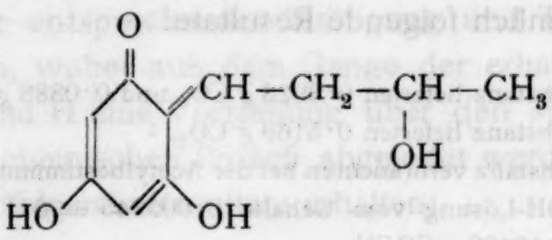
In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$	Gefunden		
		I	II	III
C	61·22	61·36	61·10	61·16
H	6·12	5·89	6·15	6·26

Die zu vorstehenden Analysen verwendeten Substanzen entstammen verschiedenen Darstellungsversuchen, bei welchen die auf 1 Mol Acetaldol zur Einwirkung gebrachte Phloroglucinmenge variiert wurde. Die Analysenresultate zeigen, daß unter den genannten Bedingungen unabhängig von der vorhandenen Menge der aufeinander einwirkenden Stoffe stets nur (in der Hauptsache wenigstens) 1 Mol Phloroglucin mit 1 Mol Acetaldol unter Austritt von 1 Mol Wasser sich vereinigt nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_3 + C_4H_8O_2 = C_{10}H_{12}O_4 + H_2O.$$

Dabei dürfte wohl das Phloroglucin als Phlorodiol in Reaktion getreten sein, so daß für das Kondensationsprodukt die Strukturformel



aufgestellt werden kann.

Acetylierung des Acetaldolkondensats.

Zur näheren Charakterisierung des obigen Kondensationsproduktes wurde versucht, von demselben ein Acetylderivat darzustellen. Die Acetylierung erfolgt äußerst leicht, wenn man die Substanz in etwa die zehnfache Menge siedenden Essigsäureanhydrids dem etwas Natriumacetat hinzugefügt wurde, einträgt, wobei fast momentane Auflösung und Rotfärbung der Flüssigkeit stattfindet. Die Substanz wurde auf diese Weise acetyliert und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Durch längeres Digerieren unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade und Zerreiben der Reaktionsmasse mit dem Glasstabe, wurde das Essigsäureanhydrid allmählich herausgelöst, so daß das Produkt in Form hellroter, starrer Krusten hinterblieb. Letztere wurden abfiltriert, mit warmem Wasser mehrmals gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Bemühungen, den Körper in krystallinischer Form zu erhalten, blieben leider auch hier vollkommen ergebnislos. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton und Essigester, scheidet sich aber aus allen Lösungsmitteln sowohl beim Einengen, als beim Ausfällen mit einer anderen Flüssigkeit immer in amorphem Zustande aus. Zur Reinigung wurde das Produkt in Benzol gelöst und mit Ligroin ausgefällt, wonach es im Vakuum getrocknet, ein zartes, fast farbloses, nur ganz leise gelbstichiges Pulver bildete. Die Analysenzahlen dieses Produktes kommen den für ein Triacetylderivat des obigen Kondensationsproduktes $C_{10}H_9O_4(COCH_3)_3$ von der Theorie verlangten sehr

nahe, so daß darin wohl eine gewichtige Stütze für die oben angeführte Strukturannahme zu erblicken ist. Die Analyse der im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Konstanz getrockneten Substanz ergab nämlich folgende Resultate:

I. 0·1787 *g* Substanz lieferten 0·3923 *g* CO_2 und 0·0888 *g* H_2O.
II. 0·2350 *g* Substanz lieferten 0·5169 *g* CO_2. [1]
III. 0·3433 *g* Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 32·2 *cm³* KOH-Lösung vom Gehalte 0·005345 = 0·17211 *g* KOH, entsprechend 0·13199 *g* $COCH_3$.
IV. 0·3273 *g* Substanz verbrauchten 28·98 *cm³* vom Gehalte 0·005624 = 0·16298 *g* KOH, entsprechend 0·12499 *g* $COCH_3$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_9O_4(COCH_3)_3$	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	59·60	59·87	59·98	—	—
H	5·64	5·52	—	—	—
$COCH_3$	40·06	—	—	38·44	38·19

Mit Rücksicht auf die große Empfindlichkeit des ursprünglichen Kondensationsproduktes, derzufolge es bei der Acetylierung teilweise eine Veränderung erlitten haben könnte, von welcher Verunreinigung es jedoch, wie in vielen anderen Fällen auf diesem Kondensationsgebiete, nicht getrennt werden kann, dürfte wohl das Manko von 1·6 bis 1·9 % an $COCH_3$ sowie die etwas zu hohen Werte für C, nicht besonders auffällig erscheinen.

Allmähliche Veränderung des Kondensats beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit.

Wie schon früher erwähnt, wurde bei dem ursprünglich farblosen Kondensationsprodukt die Erscheinung wahrgenommen, daß es beim Stehenlassen in der Reaktionsflüssigkeit allmählich eine immer tiefer werdende Rotfärbung annahm. Da diese Verfärbung mit einer chemischen Veränderung des Produktes Hand in Hand gehen dürfte, so erschien es von Interesse,

[1] Wegen eines Unfalls beim Auseinandernehmen der Apparate konnte die H_2O-Bestimmung nicht ausgeführt werden.

einen Einblick in das Wesen dieser Veränderung zu gewinnen. Dieses konnte nun in der Weise erzielt werden, daß von dem Produkte nach immer längeren Zeitabschnitten Partien abfiltriert und nach der entsprechenden Reinigung und Trocknung analysiert wurden, wobei aus dem Gange der erhaltenen Prozentwerte für C und H eine Vorstellung über den sich im Molekül abspielenden chemischen Prozeß abgeleitet werden konnte. Es wurden dabei folgende Resultate erhalten:

I. Nach 1 Tage. Farbe: rötlichgelb.
0·1926 *g* Substanz : 0·4414 *g* CO_2 und 0·1094 *g* H_2O.

II. Nach 4 Tagen. Farbe: rotgelb.
0·2210 *g* Substanz : 0·5084 *g* CO_2 und 0·1200 *g* H_2O.

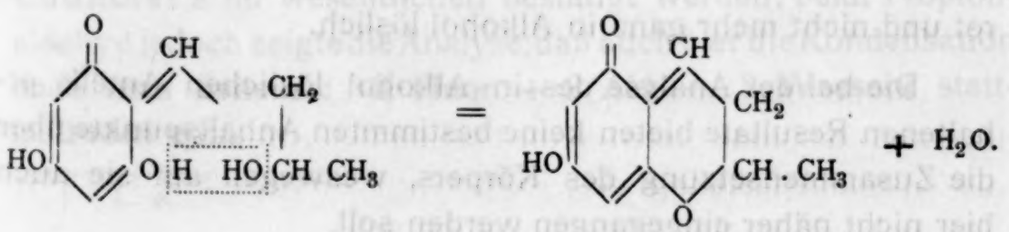
III. Nach 1 Monat. Farbe: ziegelrot.
0·2128 *g* Substanz : 0·5035 *g* CO_2 und 0·1167 *g* H_2O.

IV. Nach zirka 3 Monaten. Farbe: tiefdunkelrot.
0·2117 *g* Substanz : 0·5117 *g* CO_2 und 0·1097 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

		C	H
Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$			
(= $C_6H_6O_3 + C_4H_8O_2 - H_2O$) ..		61·22	6·12
Gefunden	I.	62·50	6·31
	II.	62·74	6·03
	III.	64·53	6·09
	IV.	65·91	5·76
Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$			
(= $C_{10}H_{12}O_4 - H_2O$)		67·41	5·62

Die Betrachtung der vorstehenden Tabelle berechtigt wohl zur Annahme, daß die immer an Intensität zunehmende Verfärbung des Produkts gleichzeitig mit seiner fortschreitenden Anhydrisierung einhergeht, indem sich aus einem Molekül der Substanz ein Molekül Wasser abspaltet, wobei wahrscheinlich das OH der Seitenkette mit einem OH des Phloroglucinrestes, unter Anschluß eines Sechserrings an den Benzolkern, reagieren dürfte nach der Gleichung:



Es sei jedoch bemerkt, daß die Bemühungen, in dem teilweise veränderten Produkte eine Trennung des anhydrisierten Anteils von dem noch intakten herbeizuführen, völlig resultatlos verliefen, da das auch am weitestgehenden anhydrisierte Produkt in bezug auf Löslichkeitsverhältnisse in den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber dem ursprünglichen Kondensate absolut keine Abweichungen aufweist.

Auf Grund der im vorhergehenden gewonnenen Gesichtspunkte läßt sich auch, wie schon oben darauf flüchtig hingewiesen wurde, für die zunächst unerklärlichen Analysenwerte des in alkoholischer Lösung mit HCl erhaltenen Kondensationsproduktes eine befriedigende Deutung geben. Die Analyse dieses Produkts ergab nämlich folgende Zahlen:

0·2143 *g* Substanz ergaben 0·5136 *g* CO_2 und 0·1083 *g* H_2O,

entsprechend:

65·38 % C und 5·61 % H.

Aus dem Vergleiche dieser Zahlen mit der obigen Tabelle erscheint wohl der Schluß gerechtfertigt, daß es sich um ein ziemlich weitgehend anhydrisiertes Produkt handelt, womit auch seine sehr intensive Färbung im Zusammenhang stehen dürfte.

Zum Schlusse sei noch über folgende Tatsachen kurz berichtet. Das Acetaldolkondensat löst sich, wie dies auch von Councler und Danckwortt bei vielen anderen Kondensaten beobachtet wurde, in konzentrierter H_2SO_4, besonders beim gelinden Erwärmen, mit blutroter Farbe leicht auf und kann aus der Lösung durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt werden. Wiewohl das ausgeschiedene Produkt, wie festgestellt wurde, sich vollkommen H_2SO_4 — frei erhalten läßt, so dürfte es doch bei diesem Vorgange eine tiefgreifende Deformation erlitten haben. Denn der Körper ist jetzt fast schwarzrot und nicht mehr ganz in Alkohol löslich.

Die bei der Analyse des in Alkohol löslichen Anteils erhaltenen Resultate bieten keine bestimmten Anhaltspunkte über die Zusammensetzung des Körpers, weswegen auf sie auch hier nicht näher eingegangen werden soll.

Kondensation der gesättigten Fettaldehyde (Form-, Acet- und Propionaldehyd mit Phloroglucin).

Nachdem beim Acetaldol die obenskizzierte Kondensationsmethode bedeutend günstigere Resultate als alle anderen Arbeitsweisen lieferte, schien es zunächst von Interesse nachzusehen, ob diese Methode auch bei einfachen Fettaldehyden mit Erfolg anzuwenden wäre. Wie schon in der Einleitung erwähnt, hat sich mit der Kondensation dieser Aldehyde hauptsächlich Councler[1] beschäftigt. Indem er in die alkoholische Lösung der reagierenden Substanzen HCl-Gas einleitete, erhielt er die Kondensationsprodukte in Form heller oder dunkler gefärbter Massen, wobei er auf Grund seiner Beobachtungen es für wahrscheinlich hielt, daß einem jeden Aldehydkondensat eine andere Farbe zukäme. Was den Kondensationsmodus und die Formulierung der einzelnen Kondensate anbetrifft, so führten ihn seine Analysenergebnisse zu folgenden Annahmen:

Formaldehyd ..... $CH_2O + 2\,C_6H_6O_3 = C_{13}H_{12}O_6 + H_2O$
Acetaldehyd .....$2\,C_2H_4O + 3\,C_6H_6O_3 = C_{22}H_{22}O_9 + 2\,H_2O$
Propionaldehyd ....$3\,C_3H_6O + 4\,C_6H_6O_3 = C_{33}H_{36}O_{12} + 3H_2O$
Valeraldehyd .....$2\,C_4H_8O + 3\,C_6H_6O_3 = C_{26}H_{30}O_9 + 2\,H_2O$

Als nun auch hier die Kondensation nach der beim Acetaldol angegebenen Methode ausgeführt wurde, ergab sich zunächst die Tatsache, daß sämtliche Kondensationsprodukte im unveränderten Zustande vollkommen farblos sind, und daß sie sich erst nachträglich, gleichzeitig mit einer vor sich gehenden Anhydrisierung gelb bis rot färben. Es dürften demgemäß die von Councler beobachteten verschiedenen Färbungen nur auf der bei den verschiedenen Aldehyden nicht im gleichen Maße vorgeschrittenen Anhydrisierung, vielleicht aber auch auf Halochromie beruhen. Hinsichtlich der Analysen dieser Kondensate, konnten beim Form- und Acetaldehyd die Befunde Councler's im wesentlichen bestätigt werden; beim Propionaldehyd jedoch zeigte die Analyse, daß auch hier die Kondensation nach dem Schema: »3 Phlor. + 2 Ald. — 2 Wasser« stattgefunden hat.

[1] L. c.

0·1943 *g* Substanz ergaben 0·4466 *g* CO_2 und 0·0979 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{26}O_9$ (=3 $C_6H_6O_3$ + 2 C_3H_6O − 2 H_2O)	Gefunden:
C	62·84	62·68
H	5·73	5·59

(Die Councler'sche Formel $C_{33}H_{36}O_{12}$ verlangt 63·46% C und 5·77% H.)

Es erscheint somit die Behauptung begründet, daß die gesättigten Fettaldehyde, mit Ausnahme des ersten Gliedes dieser homologen Reihe, sich alle mit Phloroglucin nach demselben Schema kondensieren.

Die bloße Tatsache jedoch, daß die Analysenzahlen dieser Kondensationsprodukte auf die aus dem Schema: »3+2−2 H_2O« sich ergebenden Formeln stimmen, bietet selbstverständlich noch keine Gewähr dafür, daß das Kondensat wirklich ein chemisches Individuum von dieser Zusammensetzung darstellt. Vielmehr ist es ja ebenso möglich, daß das Produkt aus einem nahezu äquimolekularen Gemenge zweier Körper besteht, die nach den beiden denkbaren einfachen Kondensationsmodifikationen, nämlich: »2+1−1 H_2O« und »1+1−1 H_2O« entstanden sind, welches Gemenge bei der Analyse natürlich dieselben Werte wie der obige einheitliche Körper liefern müßte. Daß letzteres tatsächlich der Fall ist, konnte nun beim Acetaldehyd auf Grund folgender Erwägungen bewiesen werden.

Ein nach der Reaktionsgleichung:

$$3\,C_6H_6O_3 + 2\,C_2H_4O - 2\,H_2O = C_{22}H_{22}O_9$$

entstandener einheitlicher Körper müßte, da in ihm noch sämtliche OH-Gruppen der Phloroglucinreste intakt geblieben sind, 9 acetylierbare OH-Gruppen enthalten und ein Acetylderivat von der Formel: $C_{22}H_{13}O_9(COCH_3)_9$ mit einem $COCH_3$-Gehalt von 47·90% liefern. War hingegen das Kondensationsprodukt ein Gemenge des Körpers: $C_8H_8O_3$ (= $C_6H_6O_3 + C_2H_4O - H_2O$), mit dem Körper: $C_{14}H_{14}O_6$ (= 2 $C_6H_6O_3 + C_2H_4O - H_2O$), von denen ersterer ein Acetylderivat von der Formel: $C_8H_6O_3$

$(COCH_3)_2$ mit 36·44% $COCH_3$, und letzterer ein Acetylderivat: $C_{14}H_8O_6(COCH_3)_6$ mit 48·67% $COCH_3$ ergibt, so wird bei der Acetylierung eines derartigen Produktes ebenfalls ein Gemenge der Acetylderivate beider Körper entstehen, dessen $COCH_3$-Gehalt unter Zugrundelegung der im Kondensationsprodukte gefundenen C-Werte sich folgendermaßen berechnen läßt.

Es bedeute:

a die Quantität des C-reicheren Körpers (also des Körpers: $C_8H_8O_3$ (I.) im Gemenge.
b die Quantität des C-ärmeren Körpers [$C_{14}H_{14}O_6$ (II.)]
P_a den C-Prozentgehalt des Körpers I.
P_b » » » » » II.
P_g den gefundenen C-Prozentgehalt des Gemenges.
a_{ac} die Quantität des aus Körper I entstandenen Acetylderivats.
b_{ac} dasselbe aus Körper II;
M_a das Molekulargewicht des Körpers I;
M_b » » » » II;
$M_{a(ac)}$ » » » Acetylderivats aus I;
$M_{b(ac)}$ » » » » » II;
$P_{a(ac)}$ den $COCH_3$—Prozentgehalt des Acetylderivats aus I;
$P_{b(ac)}$ » » » » » » II;

Nach den Regeln der Gesellschaftsrechnung haben wir:

$$a : b = (p_b - p_g) : (p_g - p_a).$$

Da andererseits:

$$a : a_{ac} = M_a : M_{a(ac)}$$
$$b : b_{ac} = M_b : M_{b(ac)}$$

so folgt daraus:

$$a_{ac} : b_{ac} = \frac{a.\, M_{a(ac)}}{M_a} : \frac{b.\, M_{b(ac)}}{M_b} =$$

$$= \frac{(p_b - p_g . M_{a(ca)}}{M_a} : \frac{(p_g - p_a . M_{b(ac)}}{M_b}$$

Bezeichnen wir nun mit »X« den zu ermittelnden $COCH_3$-Prozentgehalt des Acetylgemenges, so haben wir wiederum nach der Gesellschaftsrechnung:

$$a_{ac} : b_{ac} = (p_{b(ac)} - x) : (x - p_{a(ac)})$$

und daher:

$$(p_{b(ac)} - x) : (x - p_{a(ac)} = \frac{(p_b - p_g) \cdot M_{a(ac)}}{M_a} : \frac{(p_g - p_a) \cdot M_{b(ac)}}{M_b}$$

woraus sich schließlich ergibt:

$$x = \frac{M_a \cdot M_{b(ac)} \cdot (p_g - p_a) \cdot p_{b(ac)} + M_b \cdot M_{a(ac)} \cdot (p_b - p_g) \cdot p_{a(ac)}}{M_a \cdot M_{b(ac)} \cdot (p_g - p_a) + M_b \cdot M_{a(ac)} \cdot (p_b - p_g)}.$$

Bei der Analyse zweier Acetaldehydkondensate wurden nun folgende Zahlen erhalten:

I. 0·2313 *g* Substanz ergaben 0·5211 *g* CO_2 und 0·1112 *g* H_2O.
II. 0·1882 *g* Substanz ergaben 0·4260 *g* CO_2 und 0·0852 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	C	H
I.	61·44	5·34
II.	61·72	5·03

Diese Zahlen stimmen zunächst mit den von der Formel: $C_{22}H_{22}O_9$ verlangten:

C	H
61·40%;	5·12%

befriedigend überein, während die beiden anderen Formeln:

	C	H
$C_{14}H_{14}O_6$	60·43%;	5·04%
$C_8H_8O_3$	63·16%;	5·26%

verlangen. Unter der Voraussetzung, daß im Kondensationsprodukt ein Gemenge der beiden letztangeführten Körper vorliegt, würde sich nun für das aus ihm entstehende Acetylderivatgemenge nach der obenstehenden Gleichung der $COCH_3$-Gehalt zu:

I. . . . . 44·77%
und II. . . . . 43·07%

berechnen. In der Wirklichkeit ergab die Analyse dieser genau nach der beim Acetaldol dargestellten und gereinigten Acetylprodukte folgende Werte:

I. 0·2569 *g* Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 26·37 *cm*³ KOH-Lösung vom Gehalte 0·0053445 *g* = 0·14092 *g* KOH, entsprechend 0·10807 *g* $COCH_3$.

II. 0·3287 *g* Substanz verbrauchten 37·91 *cm*³ vom Gehalte 0·0047441 *g* = 0·17985 *g* KOH, entsprechend 0·13792 *g* $COCH_3$.

In 100 Teilen:

I. . . . . 42·06% $COCH_3$
II. . . . . 41·96 » »

Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten darf wohl mit Rücksicht auf den indirekten Charakter der Berechnungsmethode als befriedigend angesehen werden. Für einen einheitlichen Körper würde, wie schon oben betont, ein bedeutend höherer $COCH_3$-Gehalt, nämlich 47·90% zu erwarten sein. Es wäre demnach daraus der Schluß zu ziehen, daß im Falle des Acetaldehyds und der Analogie nach auch bei den anderen einfachen Fettaldehyden, die Kondensation in zweierlei Sinne gleichzeitig verläuft, indem das Phloroglucin teilweise in der Enol-, teilweise in der Ketoform sich an der Reaktion beteiligt.

Die Erscheinung des sich Rotfärbens aller dieser Kondensationsprodukte beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit wurde bereits oben erwähnt. Daß dieses genau wie beim Acetaldolkondensat mit einer Anhydrisierung im Zusammenhang steht, konnte hier ebenfalls dadurch nachgewiesen werden, daß die Analyse der älteren Produkte bedeutend höhere Werte für C und niedrigere für H lieferte. So ergab z. B. eines der obigen Acetaldehydkondensate, nachdem es zirka zwei Wochen in der Flüssigkeit gestanden war und eine sattrote Farbe angenommen hatte, folgende Analysenzahlen:

0·1893 *g* Substanz ergaben 0·4512 *g* CO_2 und 0·0837 *g* H_2O, entsprechend:
65·00% C und 4·91% H.

Kondensation von Phloroglucin mit β-Oxypropionaldehyd,[1] Acetpropionaldol[2] und Propionaldol.[3]

Auf das Studium der Kondensation der β-Oxyaldehyde mit Phloroglucin zurückgreifend, wurden nun die genannten Körper einer Kondensation mit Phloroglucin unterzogen. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei zusammenfassend bemerkt, daß die Reaktionserscheinungen hier genau dieselben waren, wie bei allen vorhergehenden Aldehyden. Die Kondensate fielen zunächst als amorphe, vollkommen farblose Massen aus, die sich aber allmählich gelb bis rot verfärbten. Allerdings konnte hier ein gewisser gradueller Unterschied wahrgenommen werden. Während zur Herbeiführung der Reaktion bei derselben niedrigen Temperatur und in demselben Zeitraum beim niedriger-molekularen β-Oxypropionaldehyd eine geringere Menge H_2SO_4, als die beim Acetaldol angewandte, ausreichte, war bei dem höhermolekularen Acetpropion- und Propionaldol eine wesentlich größere Menge als dort erforderlich. Im selben Sinne wurde auch eine Differenz in der Intensität der Verfärbung beobachtet.

Das Kondensationsprodukt des erstgenannten Körpers nahm schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit, so wie das Acetaldolkondensat, eine tiefdunkelrote Farbe an, während die Kondensate beider letzteren selbst nach monatelangem Stehen in der Flüssigkeit nur einen rotgelben Farbenton erzielen. Es bedeuten diese Erscheinungen wohl nichts anderes, als daß die höhermolekularen Aldehyde träger in Kondensation treten und daß ihre Kondensationsprodukte sich ebenfalls wesentlich langsamer anhydrisieren.

Die Analyse dieser Produkte zeigte wider alle Erwartung, daß die Kondensation bei ihnen nicht wie beim homologen Acetaldol im Sinne des Schemas: »$1+1-1H_2O$«, sondern, ähnlich wie bei den einfachen Fettaldehyden, nach »$3+2-2H_2O$« erfolgt ist. Der Analogie halber müßte, wie dies oben beim Acetaldehyd nachgewiesen wurde, auch hier diese Tatsache so aufgefaßt werden, daß das Kondensat ein Gemenge beider, nach

---

[1] Dargestellt nach Nef, Annalen *335*, 219.

[2] Dargestellt nach Schmalzhofer, Monatshefte der Chemie, *21*, 673.

[3] Dargestellt nach Thalberg, Monatshefte für Chemie, *19*, 154.

den einfachen Reaktionsformeln: »1 + 1 − 1 H_2O« und »2 + 1 − 1 H_2O« entstandenen Körper bildet, so daß die gefundenen Analysenresultate eben Mittelwerte aus den diesen beiden Körpern zukommenden Zahlen darstellen. Ermittelt wurden folgende Zahlen:

Beim β-Oxypropionaldehyd:

I. 0·2170 *g* Substanz ergaben 0·4685 *g* CO_2 und 0·1061 *g* H_2O.
II. 0·2240 *g* Substanz ergaben 0·4828 *g* CO_2 und 0·1070 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	
	$C_{15}H_{16}O_7$ (= 2 $C_6H_6O_3$ + $C_3H_6O_2$ − H_2O)	$C_{24}H_{26}O_{11}$ (= 3 $C_6H_6O_3$ + 2 $C_3H_6O_2$ − 2 H_2O)
C	58·44	58·74
H	5·19	5·35

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$ (= $C_6H_6O_3$ + $C_3H_6O_2$ − H_2O)	Gefunden	
		I	II
C	59·34	58·88	58·78
H	5·49	5·44	5·30.

Beim Acetpropionaldol:

0·2350 *g* Substanz ergaben 0·5260 *g* CO_2 und 0·1336 g H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	
	$C_{17}H_{20}O_7$ (= 2 $C_6H_6O_3$ + $C_5H_{10}O_2$ − H_2O)	$C_{28}H_{34}O_{11}$ (= 3 $C_6H_6O_3$ + 2 $C_5H_{10}O_2$ − 2 H_2O)
C	60·67	61·50
H	6·00	6·28

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$ (= $C_6H_6O_3$ + $C_5H_{10}O_2$ − H_2O)	Gefunden
C	62·86	61·04
H	6·66	6·31.

Beim Propionaldol:

0·1919 *g* Substanz ergaben 0·4422 *g* CO_2 und 0·1148 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_7$ ($=2C_6H_6O_3+C_6H_{12}O_2-H_2O$)	Berechnet für $C_{30}H_{38}O_{11}$ ($=3C_6H_6O_3+2C_6H_{12}O_2-2H_2O$)
C	61·68	62·67
H	6·34	6·68

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_4$ ($=C_6H_6O_3+C_6H_{12}O_2-H_2O$)	Gefunden
C	64·29	62·84
H	7·16	6·62.

Daß die Erscheinung der Rotfärbung beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit mit einer Anhydrisierung des Produktes in Verbindung steht, konnte auch hier aus dem Ansteigen der C- und Sinken der H-Werte gefolgert werden, wobei auch in dieser Beziehung eine Abstufung von den niedriger zu den höhermolekularen beobachtet wurde. Während beim β-Oxypropionaldehydkondensat schon nach vergleichsmäßig kurzer Zeit der Gang der Werte ein recht beträchtlicher war, wiesen die anderen beiden selbst nach einem bedeutend längeren Zeitraum eine wesentlich geringere Änderung der Werte auf. So ergaben von den obigen Produkten:

Beim β-Oxypropionaldehyd (nach 1 Monat)

0·2137 *g* Substanz 0·4869 *g* CO_2 und 0·0971 *g* H_2O entsprechend

62·14% C und 5·05% H.

Beim Acetpropionaldol (nach 3 Monaten):

0·1777 *g* Substanz ergaben 0·4117 *g* CO_2 und 0·0905 *g* H_2O entsprechend

63·18% C und 5·65% H.

Beim Propionaldol (nach 3 Monaten):

0·1760 *g* Substanz ergaben 0·4089 *g* CO_2 und 0·0923 *g* H_2O entsprechend

63·36% C und 5·82% H.

Auf das Studium der

Kondensation von Phloroglucin mit α-Oxyaldehyden

konnte wegen der schweren Zugänglichkeit und der großen Zersetzlichkeit dieser Körper nicht des näheren eingegangen werden. Es wurde lediglich die Tatsache festgestellt, daß der Glykolaldehyd (dargestellt nach Fenton,[1] wobei die beim Erwärmen der Dioxymaleïnsäure entstandene wässerige Lösung des Aldehyds direkt für die Versuche verwendet wurde), äußerst schwer mit Phloroglucin reagiert. Eine fast mit der fünffachen Menge konzentrierter H_2SO_4, als beim Acetaldol angegeben, versetzte wässerige Lösung beider Körper schied selbst nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur nichts aus. Es hat somit den Anschein, als ob die α-ständige OH-Gruppe die Kondensation sehr verzögern, wenn nicht ganz verhindern sollte, um so mehr, als wie bald berichtet werden soll, dieselbe Erscheinung beim Glycerinaldehyd sich wieder findet. In alkoholischer Lösung mit HCl wurde zwar ein Niederschlag erhalten; seine schleimige Beschaffenheit und sein mißfarbiges Aussehen luden jedoch zur weiteren Beschäftigung mit ihm nicht ein.

Kondensation des Phloroglucins mit Glycerinaldehyd.

Als Repräsentant der Körperklasse der α-β-Dioxyaldehyde, wurde noch der Glycerinaldehyd auf sein Verhalten bei der Kondensation mit Phloroglucin untersucht. Es wurde bereits in der Einleitung betont, daß sich schon Wohl und Neuberg[2] mit dem Studium dieser Kondensation befaßten, daß jedoch der in der Berechnung der theoretischen Prozentwerte den Verfassern unterlaufene Fehler die Stichhältigkeit ihrer Angaben sehr beeinträchtigt, weshalb es auch von Interesse erschien, auf diese Kondensation nochmals einzugehen. Der Glycerinaldehyd wurde nach den Angaben des einen der genannten Forscher[3] über den Weg seines Acetals dargestellt, wobei es allerdings nicht als notwendig erachtet wurde, ihn zu isolieren, sondern

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges. *28* (*R*), 186; *29* (*R*), 865.

[2] l. c.

[3] Ber. der Deutschen chem. Ges. *31*, 1796, 2394.

es wurde die erhaltene H_2SO_4-hältige Lösung direkt für die Versuche verwendet (was für die Verläßlichkeit der Studienergebnisse nur von Vorteil sein kann, da der nicht allzu beständige Körper durch die langwierigen Operationen des Isolierens und Krystallisierens möglicherweise eine Strukturänderung erlitten haben könnte). Das Bestreben, den Kondensationsversuch unter genauer Einhaltung der von den Verfassern angegebenen Bedingungen auszuführen, nämlich: »1 Mol Glycerinaldehyd in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, mit einer Lösung von 2 Mol Phloroglucin in der 20-fachen Menge warmen Wasser gemischt, unter Umrühren mit 2 bis 3 Tropfen H_2SO_4 versetzt, 9 bis 10 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen«, scheiterte an dem Umstande, daß eine in der angegebenen Menge Wasser gelöste Phloroglucinmenge beim Abkühlen auf Zimmertemperatur einen beträchtlichen Teil der Substanz wieder ausschied, demzufolge das eventuell sich bildende Kondensat stark mit Phloroglucin verunreinigt sein müßte. Andererseits zeigte eine Überlegung auf Grund der aus den vorhergehenden Untersuchungen gewonnenen Tatsache der allmählichen Anhydrisierung der Produkte beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit, daß speziell im vorliegenden Falle die Analyse des auf diesem Wege erhaltenen Kondensates keine bindende Beweiskraft besitzen kann. Während nämlich bei allen im vorstehenden behandelten Aldehyden, die nach dem Schema: »$1+1-1\,H_2O$« entstehenden Kondensate sowohl für C, als auch für H höhere Prozentwerte, als die nach dem Schema: »$2+1-1\,H_2O$« entstehenden, besitzen, liegt beim Glycerinaldehyd, wie aus der Berechnung leicht zu ersehen ist, die Sache so, daß der eine Körper zwar höheren C-, dafür aber niedrigeren H-Gehalt aufweist:

	C	H
$C_9H_{10}O_5$		
$(=C_6H_6O_3+C_3H_6O_3-H_2O)$.....	54·52.....	5·09
$C_{15}H_{16}O_8$		
$=2\,C_6H_6O_3+C_3H_6O_3-H_2O)$.....	55·52.....	5·01

Tritt nun eine teilweise Anhydrisierung ein, wodurch ja ein Ansteigen der C- und Sinken der H-Werte bedingt wird, so findet bei den anderen Aldehyden ein noch weiteres Divergieren

dieser oder jener statt, während beim Glycerinaldehyd eine Anhydrisierung des »1+1 — 1 H_2O«-Körpers nur eine Annäherung seiner beiden Werte an die des anderen bewirkt, wodurch naturgemäß die gefundenen Analysenzahlen ihre Unzweideutigkeit einbüßen müssen.

Als nun auch hier versucht wurde — in der Hoffnung auf diesem Wege ein möglichst unverändertes Produkt erzielen zu können — die Kondensation nach der beim Acetaldol angegebenen Methode (bei niedriger Temperatur und in großer Verdünnung) herbeizuführen, machte sich, ähnlich wie beim letztangeführten Glykolaldehyd, die Tatsache bemerkbar, daß der Glycerinaldehyd unter diesen Bedingungen äußerst träge mit dem Phloroglucin reagiert, so daß sogar nach mehreren Stunden keine Ausscheidung des Kondensates auftrat. Wurde jedoch die Reaktionsflüssigkeit über Nacht bei Zimmertemperatur überlassen, so wurde, allerdings in sehr geringer Menge, ein intensiv gefärbtes Kondensat, welches nicht die geringste Neigung zum Krystallisieren zeigte, erhalten, das auf Grund der gemachten Erfahrungen von vornherein als anhydrisiertes Produkt aufzufassen war, was auch die Analyse bestätigte. Es mußte daher auf die Erhaltung eines direkten, unveränderten Kondensationsproduktes verzichtet werden und anstatt dessen der schon beim Acetaldol eingeschlagene Weg benutzt werden, indem von Zeit zu Zeit von dem in der Reaktionsflüssigkeit stehenden Produkte Partien abfiltriert, analysiert und die ermittelten Zahlen miteinander verglichen wurden.

Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

I. Nach 1 Tag:
0·1703 *g* Substanz ergaben 0·3683 *g* CO_2 und 0·0649 *g* H_2O.

II. Nach 1 Monat:
0·2035 *g* Substanz ergaben 0·4521 *g* CO_2 und 0·0730 *g* H_2O.

III. Nach 2 Monaten:
0·1747 *g* Substanz ergaben 0·3936 *g* CO_2 und 0·0620 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	C	H
I.	58·98	4·23
II.	60·59	3·98
III.	61·44	3·94.

Vergleicht man nun diese Zahlen mit folgender Tabelle:

	C	H
$C_{15}H_{16}O_8$ (= 2 $C_6H_6O_3 + C_3H_6O_3 - H_2O$)	55·52....	5·01
$C_{15}H_{14}O_7$ (= $C_{15}H_{16}O_8 - H_2O$)	58·79....	4·61
$C_{15}H_{12}O_6$ (= $C_{15}H_{16}O_8 - 2\ H_2O$).....	62·48....	4·20
$C_9H_{10}O_5$ (= $C_6H_6O_3 + C_3H_6O_3 - H_2O$)	54·52....	5·09
$C_9H_8O_4$ (= $C_9H_{10}O_5 - H_2O$)	59·97....	4·48
$C_9H_6O_3$ (= $C_9H_{10}O_5 - 2\ H_2O$)	66·65....	3·73

so wird man offenbar, namentlich durch die gefundenen H-Werte, zum Schlusse geleitet, daß das Kondensationsprodukt nicht allein nach dem Schema: »2+1 — 1 H_2O«, sondern wohlwesentlich nach dem Schema »1+1 — 1 H_2O« zusammengesetzt sein muß und daß andererseits die Anhydrisierung hier unter Austritt zweier Moleküle Wasser aus einem Molekül der Substanz vor sich geht, eine Tatsache, die unter Berücksichtigung der Anwesenheit zweier OH-Gruppen in der Seitenkette auch recht plausibel erscheint. Faßt man nun die bezüglich des Glycerinaldehyds gewonnenen Resultate zusammen, so darf man wohl die Behauptung aufstellen, daß der Glycerinaldehyd in seinem Verhalten bei der Kondensation mit Phloroglucin eben seiner doppelten Funktion, als α- und als β-Oxyaldehyd, Rechnung trägt, wobei allerdings durch das gleichzeitige Vorhandensein zweier OH-Gruppen eine gewisse Modifikation bedingt wird.

Zum Schlusse soll noch eine Tatsache nicht unerwähnt bleiben, welche die in dieser Arbeit mehrmals ausgesprochene Ansicht über den Zusammenhang zwischen der Verfärbung

der Kondensationsprodukte beim Aufbewahren in der Reaktionsflüssigkeit und ihrer Anhydrisierung wesentlich zu unterstützen geeignet erscheint.

Das Acroleïn

kondensiert sich nach der in dieser Arbeit angewandten Methode sehr leicht mit Phloroglucin; das entstehende, etwas lilafarbene Kondensat ist aber unlöslich in Alkalien und nicht acetylierbar, ein Beweis dafür, daß es keine freien OH-Gruppen mehr besitzt.[1] Von einem derartigen Körper war nun, die Richtigkeit der obigen Auffassung vorausgesetzt, zu erwarten, daß er beim Stehen in der Flüssigkeit seine Farbe und seine prozentuale Zusammensetzung nicht verändern wird, was auch durch den Versuch wirklich bestätigt gefunden wurde. So ergab die Analyse des unmittelbar nach dem Entstehen abfiltrierten Produktes:

0·2170 *g* Substanz ergaben 0·4941 *g* CO_2 und 0·1135 *g* H_2O entsprechend

62·09% C und 5·81% H,

während nach zirka zweiwöchentlichem Stehen des Niederschlages in der Flüssigkeit kaum eine Änderung der Farbe desselben wahrzunehmen war und die Analysenzahlen fast die gleichen blieben:

0·1877 *g* Substanz ergaben 0·4265 *g* CO_2 und 0·0934 g H_2O entsprechend

61·96% C und 5·52% H.

Die gemachten Beobachtungen deuten darauf hin, daß das Acroleïn sich in einer Weise mit dem Phloroglucin kondensiert, die von der in den vorhergehenden Fällen beobachteten vollständig abweicht, da eben im Kondensationsprodukt keine OH-Gruppe mehr nachweisbar ist.

[1] Einen Körper von denselben Eigenschaften erhielten auch Liebermann und Lindenbaum (B. *37*, 1179) bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Phloroglucin.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Versuchsreihe lassen sich somit in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die Kondensationsprodukte der gesättigten aliphatischen einfachen und Oxyaldehyde mit Phloroglucin, und zwar sowohl die nach dem Schema: »1+1−1 H_2O« als auch die nach: »2+1−1 H_2O«entstandenen, sind im ursprünglichen, unveränderten Zustande farblos.

2. Die Kondensationsprodukte zeigen im allgemeinen eine Zusammensetzung, welche den von dem Kondensationsschema »3+2−2 H_2O« geforderten Werten nahe kommt, stellen jedoch Gemische der nach den beiden einfacheren Schemata: »1+1−1 H_2O« und »2+1−1 H_2O« gebildeten Körper dar. (Eine Abweichung davon zeigte nur das Acetaldol [1+1−1 H_2O»] und der Formaldehyd [2+1−1 H_2O«]).

3. Allen diesen Kondensaten kommt die Eigenschaft zu, sich beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit allmählich zu anhydrisieren, wodurch eine Rotfärbung der Produkte bedingt wird.

II. Über die Phloroglucinreaktion der Pentosen

von

Eugen Lázár.

Aus den zahlreichen Arbeiten, welche sich mit dieser Pentosenreaktion beschäftigen oder dieselbe benutzen, gewinnt man den Eindruck, daß es sich bei derselben um eine in ihrem Verlaufe und ihrem Effekte bei allen Pentosen vollkommen gleiche Reaktion handelt. Dies verhält sich aber in Wirklichkeit nicht so. Bereits bei den Versuchen, Kondensationsprodukte aus Phloroglucin und Pentosen herzustellen, zeigte es sich, daß nicht alle Pentosen mit Phloroglucin und Salzsäure gleich reagieren, das heißt, daß sowohl im Reaktionsverlaufe als auch im Endprodukte Unterschiede bestehen. Zahlreiche vielfach variierte Versuche lehrten, daß die Xylose für die Darstellung von Kondensationsprodukten viel geeigneter ist, da die Reaktion Xylose-Phloroglucin leichter, rascher und bei niedrigerer Tem-

peratur vor sich geht als beispielsweise die Reaktion Arabinose-Phloroglucin. Es schien der Mühe wert, diese Unterschiede zu präzisieren und ich machte daher eine Reihe von Versuchen, um diesen äußerst sinnhältigen Unterschied näher zu charakterisieren. Meine Untersuchungen erstreckten sich auf die beiden leicht zugänglichen, d. h. käuflichen Pentosen *l*-Arabinose und *l*-Xylose. Im folgenden soll nun der

Unterschied in der Phloroglucinreaktion der Arabinose und der Xylose

beschrieben und der Versuch gemacht werden, ihn annähernd quantitativ auszudrücken. Es ist nicht unmöglich, daß damit die Grundlage zu einem raschen und sicheren Nachweis dieser Pentosen, beziehungsweise zu deren Unterscheidung auf mikrochemischem Wege geschaffen werden könnte.

Wenn man äquimolekulare Lösungen von Arabinose, beziehungsweise Xylose mit Phloroglucin und einer beliebigen Menge Salzsäure erwärmt, so tritt die Rotfärbung viel früher in dem Xylose enthaltenden Gemisch auf; dieses ist stets intensiver gefärbt und auch die Trübung und Abscheidung eines dunklen Absatzes erfolgt rascher als bei der Arabinoselösung. Um diesen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit annähernd zu fixieren, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, von denen im folgenden einige beschrieben sind, die besonders charakteristisch waren:

Die Versuchsanordnung war in allen Fällen die gleiche. In ein Becherglas mit Wasser waren zwei gleiche Probiergläser von 25*mm* Durchmesser nebeneinander eingetaucht. Das Wasser des Becherglases wurde auf konstante Temperatur gehalten oder gleichmäßig angewärmt; in die Eprouvetten wurden die beiden zu vergleichenden Mischungen gleichzeitig eingefüllt; hinter dieser Apparatur war ein weißer Karton angebracht, der die Beobachtung erleichterte.

Die Arabinose enthaltende Lösung wird weiterhin nur als Lösung *A*, die Xylose enthaltende Mischung als Lösung *X* bezeichnet werden.

I. Versuch, $^1/_{40}$ molar.

0·15 *g* Arabinose,	0·15 *g* Xylose,
0·162 *g* Phloroglucin,	0·162 *g* Phloroglucin,
20 cm^3 Wasser,	20 cm^3 Wasser,
20 cm^3 Salzsäure, konz.	20 cm^3 Salzsäure, konz.

Es wurde von 15° bis 100° erwärmt.

Lösung *X* zeigte bereits bei 86° die bekannte intensiv rote Farbe und schied den dunklen Absatz während des Siedens des Wasserbades aus, während Lösung *A* erst bei Siedetemperatur dieselbe intensiv rote Farbe zeigte und klar blieb. Erst nach dem Abkühlen bildete sich auch hier ein Absatz:

II. Versuch, $^1/_{400}$ molar.

0·015 *g* Arabinose,	0·015 *g* Xylose,
0·0162 *g* Phloroglucin,	0·0162 *g* Phloroglucin,
20 cm^3 Wasser,	20 cm^3 Wasser,
20 cm^3 Salzsäure, konz.,	20 cm^3 Salzsäure, konz.

Erwärmung von 15° bis 100°.

Lösung *X* war nach 9 Minuten (Temperatur 78°) rosa, Lösung *A* nach 16 Minuten (Temperatur 90°). Durch diese beiden Versuche ist die Temperatur, bei welcher die Reaktion mit brauchbarer Geschwindigkeit verläuft, zu 70° bis 90° bestimmt, so daß die nächsten Versuche bei dieser Temperatur auszuführen waren.

III. Versuch, Konzentration wie II.

Temperatur konstant 70°.

Bei Lösung *X* trat nach 10 Minuten Rosafärbung auf, bei Lösung *A* nach 19 Minuten.

IV. Versuch, Konzentration wie II.

Temperatur konstant 90°.

Nach 1 Minute trat bei Lösung *X* Rosafärbung ein; nach 9 Minuten bei Lösung *A*. Zur gleichen Zeit war Lösung *X* bereits intensiv rot.

V. Versuch, $^1/_{400}$ molare.

0·015 *g* Arabinose,	0·015 *g* Xylose,
0·0162 *g* Phloroglucin,	0·0162 *g* Phloroglucin,
2 cm^3 Wasser,	2 cm^3 Wasser,
18 cm^3 Alkohol, abs.,	18 cm^3 Alkohol, abs.,
20 cm^3 Salzsäure, konz.,	20 cm^3 Salzsäure, konz.

Temperatur konstant 80°.

Lösung *X* wurde sofort rosa; Lösung *A* nach 2 Minuten. Nach 22 Minuten war Lösung *X* in der ganzen Eprouvette lila; Lösung *A* im oberen Teile rot, im unteren grünlich. Nach 30 Minuten war Lösung *A* durchsichtig klar und von karminroter Farbe, Lösung *X* trüb und schwarzbraun.

VI. Versuch, Konzentration wie V.

Erwärmung von 15° bis 100°.

Nach 11 Minuten (Temperatur 66°) wurden beide farblose Lösungen gleichzeitig sehr schwach gelb; nach 12 Minuten wurde Lösung *X* gelbrosa, nach 14 Minuten (Temperatur 72°) auch Lösung *A*; Lösung *X* ist inzwischen braunrot geworden. Nach 21 Minuten (Temperatur 73°) ist Lösung *A* rosa, Lösung *X* tief dunkelrot. Nunmehr wurden beiderseits 5 cm^3 Amylalkohol hinzugefügt. Lösung *A* wurde sofort rot, Lösung *X* braun-lila, nach 25 Minuten war Lösung *A* karminrot und klar, Lösung *X* tiefdunkelrot und trüb; nach 40 Minuten (Temperatur 100°) war Lösung *A* dunkelkarminrot, Lösung *X* ganz undurchsichtig und trüb und zeigte intensiv grüne Färbung.

Aus den hier beschriebenen Versuchen geht deutlich hervor, daß die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion in höchstem Maße von der Temperatur, sowie von der Konzentration der Salzsäure abhängig ist. Sie nimmt sowohl mit steigender Temperatur wie auch mit wachsender Konzentration der Salzsäure zu. Ferner wird die Reaktion durch Zusatz von Äthylalkohol und auch von Amylalkohol stark beschleunigt.

Auch die spektroskopische Untersuchung der Lösungen ergab deutliche Unterschiede; doch sind dieselben wesentlich quantitativer Art, indem die Lage der Absorptionsstreifen bei

Lösung *A* und Lösung *X* annähernd die gleiche ist und nur die Intensität und Breite derselben variiert.

Die Vergleiche wurden in der Weise vorgenommen, daß die beiden Lösungen in kleine, planparallele Küvetten von 1 *cm* Dicke, die nebeneinander aufgestellt waren, eingefüllt wurden. Hinter den Küvetten befand sich eine hellbeleuchtete Mattglastafel. Die Beobachtung erfolgte mit Hilfe eines Zeiß'schen Taschenspektroskopes mit Wellenlängenskala.

Im folgenden seien drei Versuche mit verschiedenen Konzentrationen angeführt. Bei allen zeigte sich ein Absorptionsstreifen in Gelbgrün, dessen Maximum bei einer Wellenlänge von etwa 515 bis 520 $\mu\mu$ liegt und ein Absorptionsstreifen in Blau, der bei zirka 480 $\mu\mu$ beginnt.

I. Versuch, $^1/_{80}$ molar.
0·075 *g* Arabinose, respektive Xylose,
0·081 *g* Phloroglucin,
10 cm^3 Wasser,
20 cm^3 Alkohol,
10 cm^3 Salzsäure, konz.

Beide Lösungen wurden nebeneinander im Wasserbade erwärmt, bis sie intensiv rot waren; dann wurden sie abgekühlt und zur Beobachtung in die Küvetten gegossen. Lösung *A* ergibt einen mäßig starken Streifen in Gelbgrün, welcher von 525 bis 510 $\mu\mu$ reichte und starke Absorption in Blau. Lösung *X* ergab eine annähernd gleiche Absorption im Blau, der Streifen in Gelbgrün aber war bedeutend intensiver und breiter (535 bis 505 $\mu\mu$) als bei Lösung *A*.

II. Versuch, $^1/_{400}$ molar.
0·015 *g* Arabinose, respektive Xylose,
0·16 *g* Phloroglucin,
2 cm^3 Wasser,
18 cm^3 Alkohol,
20 cm^3 Salzsäure, konz.

Die beiden Lösungen wurde nun in Wasserbade erwärmt, bis sie annähernd gleiche, intensiv rote Färbung angenommen hatten. Bei Lösung *A* war der Streifen im Gelbgrün gerade nur

angedeutet bei 520 μμ, während er in Lösung *X* kräftig zwischen 520 bis 510 μμ hervortrat. Im Blau war die Absorption bei beiden Lösungen gleich.

III. Versuch: $^1/_{40}$ molar.

0·15 *g* Arabinose, respektive Xylose,
0·16 *g* Phloroglucin,
20 cm^3 Wasser,
20 cm^3 Sälzsäure, konz.

Als nach kurzem Erwärmen im Wasserbade beide Lösungen intensiv rot geworden waren, wurden sie mit je 30 cm^3 Amylalkohol ausgeschüttelt und die amylalkoholischen Lösungen verglichen. Es zeigte sich hier fast kein Unterschied. Die Absorption in Gelb war breit (550 bis 510 μμ) und kräftig, die von Blau begann bei zirka 485 μμ.

Als Resultat der vorstehenden Beobachtungen ergibt sich, daß die spektralen Unterschiede in den Färbungen der Reaktionsflüssigkeiten am deutlichsten in sehr verdünnten Lösungen hervortreten, mit zunehmender Konzentration der Reaktionsflüssigkeiten geringer werden und in den amylalkoholischen Extrakten fast ganz verschwinden. Die Ursache, daß bisher kein Forscher den großen Unterschied in den beiden Spektren feststellte, ist aber wohl darin gelegen, daß sie mit relativ konzentrierten Lösungen arbeiteten. Auch die Angabe, daß der Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E* liege, findet in dem gleichen Umstande seine Erklärung. Tatsächlich liegt das Maximum der Absorption, wie die Beobachtungen an verdünnten Lösungen zeigen, zwischen den Fraunhofen-Linien *E* und *F*; in konzentrierten Lösungen aber verbreitert sich der Streifen gegen rot und kommt so auch zum Teil zwischen *D* und *E* zu liegen.

Da die Kondensation mit Phloroglucin bei der Xylose viel leichter und bei niedrigerer Temperatur verläuft als bei der Arabinose, wurden zur Ermittlung der

Zusammensetzung der Kondensationsprodukte

der Pentosen die Xylosederivate benutzt. Ferner wurden an Stelle des Phloroglucins das Dimethylphloroglucin, respektive

der Phloroglucinmonomethyläther gewählt, da sich bei diesen ein glatterer Reaktionsverlauf und ein deutlicheres Analysenresultat erwarten ließ. Daß bei diesen die Kondensation in der gleichen Weise vor sich geht wie beim Phloroglucin, läßt der gleiche Verlauf der Farbenerscheinungen schließen und es können daher die hier erhaltenen Resultate auch auf das Phloroglucin übertragen werden.

Über die Kondensation des Phloroglucins mit Pentosen ist in quantitativer Hinsicht bisher nur wahrscheinlich gemacht, daß die beiden Stoffe sich in äquimolekularen Mengen vereinigen. Wieviele Moleküle Wasser hierbei austreten, ist, abgesehen von einer Angabe Counclers, daß 3 Moleküle Phloroglucin mit 3 Molekülen Pentose unter Abspaltung von 6 Molekülen Wasser reagieren, außer Betracht geblieben. Mit Rücksicht auf diese Unsicherheit und in Anbetracht des Umstandes, daß die Kondensation erst nahe der Siedetemperatur der Lösung und bei Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Salzsäure vor sich geht, also unter Umständen, unter welchen die Pentosen in Furfurol übergehen, sollte zunächst entschieden werden, ob die Bildung dieses Produktes der Kondensation vorangeht oder ob die unveränderte Pentose sich mit dem Phloroglucinmolekül vereinigt. Über die Kondensation des Phloroglucins mit Furfurol liegen sehr sorgfältige und vielfach variierte Versuche von Zeisel und Welbel[1] vor, in denen festgestellt ist, daß 3 Moleküle Furfurol und 2 Moleküle Phloroglucin sich gegenseitig vollständig ausfällen. Auf die Natur des entstehenden Kondensationsproduktes wurde aber nicht näher eingegangen, da dieses offenbar infolge des Umstandes, daß im Phloroglucinmoleküle der Eintritt des Furfurolrestes an 3 Stellen erfolgen kann, wahrscheinlich kein einheitliches Produkt darstellt. Diese Schwierigkeit konnte eliminiert werden durch Verwendung des Dimethylphloroglucins an Stelle des Phloroglucin, da hier die typischen Reaktionen ebenso eintreten wie beim Phloroglucin, jedoch nur einmal vor sich gehen, ohne sich im selben Molekül zu wiederholen. Obwohl der Reaktionsverlauf und die Farbenerscheinungen schon erkennen ließen, daß die Kondensation in anderem Sinne verläuft als bei den Pentosen, wurde doch die

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 283.

Kondensation des Dimethylphloroglucins mit Furfurol

näher studiert, da dieselbe sehr leicht eintritt und das entstehende Kondensationsprodukt ein gutes Aussehen zeigt.

1·5 *g* Dimethylphloroglucin wurden in 10 *cm*³ Wasser unter mäßigem Erwärmen gelöst, hierauf wurde 0·5 *g* Furfurol mit 20 *cm*³ Wasser dazugespült und dann allmählich 15 *cm*³ konzentrierte Salzsäure zugefügt. Bei den ersten Tropfen tritt dunkelgelbrote Färbung der Flüssigkeit ein; bald aber erfolgt milchige Trübung, aus der sich gelblichweiße Flocken in reichlicher Menge ausscheiden. Unter Zusatz weiterer 5 *cm*³ Salzsäure wurde das Reaktionsgemisch, ohne zu erwärmen, so lange geschüttelt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig klar geworden war. Der Niederschlag wurde nun rasch am Saugfilter abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis er frei von Salzsäure war. Nach dem Trocknen im Vacuum stellt derselbe ein hellbraunes Pulver dar, welches bei längerem Liegen an der Luft dunkelolivgrün wird. Auch beim Kochen in der Reaktionsflüssigkeit wird der Niederschlag allmählich ganz dunkel. Das in angegebener Weise gewonnene hellbraune Pulver ist amorph und frei von Salzsäure; es ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen zersetzt es sich allmählich, ohne zu schmelzen.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz gab folgende Werte:

I. 0·1864 *g* Substanz gaben 0·4501 *g* Kohlensäure und 0·0957 *g* Wasser.
II. 0·1710 *g* Substanz gaben 0·4108 *g* Kohlensäure und 0·0871 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_{77}$	Gefunden	
		I	II
C	65·28	65·85	65·51
H	5·70	5·70	5·65

Vorstehende Zahlen zeigen, daß 2 Moleküle Dimethylphloroglucin mit 1 Molekül Furfurol im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_8H_{10}O_3 + C_5H_4O_2 = C_{21}H_{22}O_7 + H_2O$$

in Reaktion getreten sind.

Kondensation von Dimethylphloroglucin mit *l*-Xylose.

Während Furforol mit Dimethylphloroglucin außerordentlich leicht reagiert und eine nahezu quantitative Ausbeute an Kondensationsprodukt liefert, vereinigen sich Xylose und Dimethylphloroglucin erst bei einer Temperatur, die nahe der Siedetemperatur der Lösung liegt. Brauchbare Produkte konnten nur bei wesentlich höherer Salzsäurekonzentration, aber niemals in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Zur Darstellung des Kondensationsproduktes wurden 1·02 *g* Dimethylphloroglucin mit 1 *g* Xylose in 15 cm^3 Wasser in der Wärme gelöst, 15 cm^3 konzentrierte Salzsäure zugefügt und im offenen Kölbchen am Drahtnetz erhitzt. Erst unmittelbar vor beginnendem Sieden färbte sich die schwachgelbe Lösung kirschrot; sie wurde nun von der Flamme entfernt und bis zur vollständigen Ausscheidung des Niederschlages geschüttelt. Dieser wurde dann an der Saugpumpe filtriert und mit Wasser salzsäurefrei gewaschen, was lange Zeit in Anspruch nahm. Das tiefdunkelrote Produkt wurde durch das Auswaschen nur wenig heller. Ausbeute 0·97 *g*. Die Lauge, welche ohne die Waschwässer längere Zeit gekocht wurde, lieferte kein weiteres brauchbares Kondensationsprodukt. Nach dem Trocknen im Vakuum stellt das Kondensationsprodukt ein tiefbraunrotes Pulver dar, welches beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen; es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform und Petroläther.

Die Analyse desselben lieferte die folgenden Resultate:

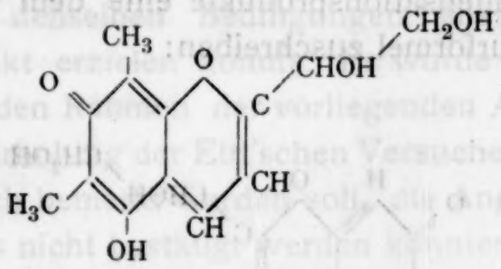
I. 0·1922 g Substanz gaben 0·4376 *g* Kohlensäure und 0·1087 *g* Wasser.
II. 0·2032 *g* Substanz gaben 0·4638 *g* Kohlensäure und 0·1083 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für			Gefunden	
	$C_{13}H_{16}O_6$	$C_{13}H_{14}O_5$	$C_{21}H_{26}O_9$	I	II
C	58·21	62·40	59·71	62·09	62·24
H	5·97	5·60	6·19	6·28	5·92

Die Analysenresultate sprechen für die Formel $C_{13}H_{14}O_5$, so daß das Kondensationsprodukt aus je einem Molekül Dimethylphloroglucin und Xylose unter Austritt von 3 Molekülen

Wasser entstanden ist und demselben aller Wahrscheinlichkeit nach die Struktur



zuzuschreiben wäre.

Kondensation des Phloroglucinmonomethyläthers mit Xylose.

Diese Kondensation wurde in der gleichen Weise ausgeführt wie die vorbeschriebene, gestaltete sich jedoch insofern interessanter als diese, daß es zuweilen gelang, das direkte Kondensationsprodukt, welches wohl ein Chlorhydrat darstellt, in Form feiner Krystallnädelchen von tiefroter Farbe zu gewinnen. Beim Auswaschen mit Wasser werden dieselben hellkaffeebraun und gehen in ein amorphes Pulver über. Beim Trocknen im Vakuum ändert sich diese Farbe nicht weiter. Das Produkt ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Petroläther. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden.

Die Analysen ergaben:

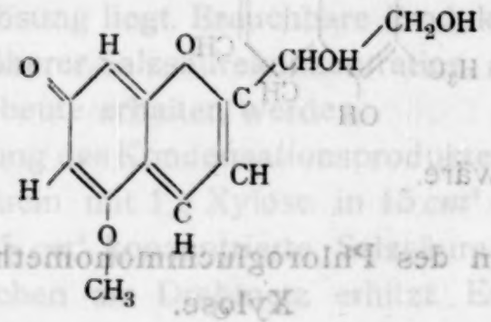
I. 0·2728 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·2707 *g* Jodsilber.
II. 0·2403 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·2399 *g* Jodsilber.
III. 0·1854 *g* Substanz gaben 0·4141 *g* Kohlensäure und 0·0874 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5$	Gefunden		
		I	II	III
OCH_3	13·13	13·09	13·17	—
C	61·01	—	—	60·91
H	5·08	—	—	5·23.

Auch hier finden wir beste Übereinstimmung der Analysenresultate mit den Zahlen, welche ein Kondensationsprodukt aus

1 Molekül Phloroglucinmonomethyläther und 1 Molekül Xylose unter Austritt von 3 Molekülen Wasser fordert. Wir können daher dem Kondensationsprodukte eine dem vorbesprochenen analoge Strukturformel zuschreiben:



An dieser Substanz konnte noch eine weitere interessante Beobachtung gemacht werden, indem hier ein ausgesprochener Fall von Halochromie vorliegt. Das hellkaffebraune Kondensationsprodukt löst sich in Alkohol mit rotgelber Farbe, welche bei Zusatz von Salzsäure sofort in Karminrot umschlägt. Diese Erscheinung dürfte wohl auch die Beobachtungen von Pinoff erklären, welcher an den alkoholischen Reaktionsflüssigkeiten bei der Kondensation von Phloroglucin mit Arabinose durch Salzsäure bei verschiedenen Konzentrationen verschiedenartige Spektra erhielt.

III. Kondensation des Phloroglucins mit Vanillin

von

L. Finkelstein.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, findet sich in der Literatur neben dem angeblich krystallisierten Glycerinaldehydkondensat nur noch das Vanillinprodukt von Etti[1] als krystallisiert verzeichnet. Da die Kondensation in diesem Falle in alkoholischer Lösung mit Salzsäure ausgeführt wurde, — ein Verfahren, welches in allen anderen Fällen nur zu amorphen

[1] l. c.

Produkten führte —, so erschien die gerade hier auftretende Abweichung sehr auffällig, zumal Danckwortt[1] beim *Br*-Vanillin unter denselben Bedingungen ebenfalls nur ein amorphes Produkt erzielen konnte. Es wurde daher, obwohl nicht direkt in den Rahmen der vorliegenden Arbeit hineingehörig, die Wiederholung der Etti'schen Versuche aufgenommen, wobei, wie gleich bemerkt werden soll, die Angaben des Verfassers durchaus nicht bestätigt werden konnten.

Zunächst gelang es bei mehreren, genau nach den Angaben Etti's angestellten Versuchen in keinem Falle das Kondensat krystallinisch zu erhalten; es schied sich stets in Form dichter, bisweilen hell-, bisweilen dunkelrosa gefärbter, beim Auswaschen allmählich in gelb übergehender Massen aus, die, unter dem Mikroskop beobachtet, eine ausgesprochen amorphe Struktur besaßen. Was ferner den Kondensationsmodus und somit die Formulierung des entstehenden Produktes anbelangt, so müssen die diesbezüglichen Behauptungen des Verfassers ebenfalls als unstichhältig bezeichnet werden. Schon eine angenäherte Ausbeutebestimmung (eine genaue konnte wegen der unbekannten Löslichkeit des Produktes im Alkoholwassergemisch nicht vorgenommen werden) deutete darauf hin, daß die Kondensation entgegen der Annahme Etti's im Sinne »1+1—1 H_2O« vor sich gegangen ist. Aus 2 *g* Vanillin wurden an Kondensationsprodukt (auf einem gewogenen Filter gesammelt und im Vakuum getrocknet) 3·02 *g* erhalten, statt der nach dem angeführten Kondensationsschema zu erwartenden 3·4 *g*, während der andere Kondensationsmodus, den Etti annimmt, — »1+2—1 H_2O« — 5·1 *g* erfordern würde. Die Analyse dieses Produktes endlich ließ keinen Zweifel mehr darüber aufkommen, daß die Kondensation tatsächlich im erwähnten Sinne stattgefunden hat.

Es ergaben:

I. 0·2685 *g* Substanz 0·6330 *g* CO_2 und 0·1214 *g* H_2O.

II. 0·2841 *g* Substanz lieferten bei der OCH_3-Bestimmung nach Zeisel 0·2549 *g* AgJ, entsprechend 0·033647 *g* OCH_3.

III. 0·2330 *g* Substanz lieferten 0·2058 *g* AgJ, entsprechend 0·027166 *g* OCH_3.

[1] L. c.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_5$ (= $C_8H_8O_3 + C_6H_6O_3 - H_2O$)	Gefunden		
		I	II	III
C	64·59	64·28	—	—
H	4·65	5·02	—	—
OCH_3...	11·92	—	11·84	11·66.

Besonders ausschlaggebend ist hier die (zur Zeit Etti's noch unbekannte) OCH_3-Bestimmung nach Zeisel, denn die von Etti angenommene Formel $C_{20}H_{18}O_8$ (= $C_8H_8O_3 + 2\,C_6H_6O_3 - H_2O$) verlangt für OCH_3 den Wert von 8·03 %, wobei die eventuell auftretenden Anhydrisierungsprozesse den OCH_3-Gehalt nur unwesentlich erhöhen können, wie eine Berechnung ohne weiteres ergibt.

Des weiteren wurde konstatiert, daß das Produkt sich auch hier vollkommen farblos erhalten läßt, wenn man zu der alkoholischen Lösung nur 1 bis 2 cm^3 HCl hinzufügt und sofort in Wasser schüttet, wobei allerdings die Kondensation nicht quantitativ verläuft, denn die sich ausscheidende Menge ist verhältnismäßig gering.

Auch mit Hilfe von Schwefelsäure läßt sich die Kondensation leicht herbeiführen. Charakteristisch sind die dabei auftretenden Farbenerscheinungen. Das Produkt fällt zunächst bei niedriger Temperatur in Form prächtig hellrosenroter Flocken aus, die beim Auswaschen mit Wasser auf dem Filter plötzlich in Hellgelb umschlagen; beim längeren Stehen jedoch in der Reaktionsflüssigkeit nimmt auch das Vanillinprodukt, wie alle vorhergehenden Aldehydkondensate, eine tiefdunkelrote Farbe an.

Die Analyse der durch Schwefelsäureeinwirkung erhaltenen Produkte zeigte, daß man es bei ihnen mit Gemengen zweier, nach beiden einfachen Kondensationsarten entstandenen Körpern zu tun hat.

I. 0·2615 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·1813 *g* AgJ, entsprechend 0·02393 *g* OCH_3.

II. 0·3161 *g* Substanz gaben 0·2487 *g* AgJ, entsprechend 0·032828 *g* OCH_3.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_5$	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}O_8$
		I	II	
OCH_3.....	11·92	9·15	10·39	8·03.

Die Auffassung, daß im Produkte ein Gemenge beider angeführter Körper vorliegt, fand auch hier eine willkommene Bestätigung in der guten Übereinstimmung der auf Grund der beim Acetaldehyd angeführten Formel vorausberechneten $COCH_3$- und OCH_3-Gehalte für das bei der Acetylierung des Produktes entstehende Acetylderivatgemenge mit den experimentell gefundenen Werten. So läßt sich für den Körper II (mit dem OCH_3-Gehalt von 10·39 %) der Gehalt an OCH_3 und $COCH_3$ in dem aus ihm entstehenden Acetylprodukt zu

OCH_3..... 6·52 % und
$COCH_3$ ....38·10 %

berechnen, während durch die Analyse folgende Zahlen ermittelt wurden.

I. 0·2541 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·1236 *g* AgJ.
II. 0·3325 *g* Substanz verbrauchen nach Wenzel 0·1643 *g* KOH.

In 100 Teilen:

OCH_3..... 6·42
$COCH_3$..... 37·96.

Zur Kenntnis der Bohn-Schmidt'schen Reaktion in der Benzolreihe und über die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in Nitroverbindungen

von

Dr. **Alfred Eckert.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Daß durch Erhitzen der verschiedenen Nitroanthrachinone und Nitronaphthaline mit konzentrierter Schwefelsäure Farbstoffe entstehen, ist eine längst konstatierte Tatsache. Durch die Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist bekannt geworden, daß man zu technisch wertvollen Farbstoffen kommt, wenn man auf Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxyd, d. h. eine Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure einwirken läßt. Über den Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion klärt uns eine Arbeit von R. E. Schmidt und Gattermann[1] auf. Es wird darin gezeigt, daß primär Hydroxylaminoderivate entstehen, die durch die konzentrierte Schwefelsäure zu Aminooxyverbindungen umgelagert werden. Durch zahlreiche Patente der Elberfelder Farbenfabriken ist gezeigt worden, daß der Reaktionsverlauf bei der Darstellung des Naphthazarins aus Dinitronaphthalin ein analoger ist, indem man auch hier bei gemäßigter Einwirkung von Oleum und Schwefel Zwischenprodukte isolieren konnte, die den Charakter von Aminonaphtholen haben.

[1] B., 29, 2934.

Der Gedanke, diese Reaktion auf Benzolderivate zu übertragen, lag nahe und es soll in vorliegender Arbeit über die Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf Nitrobenzol berichtet werden.

Läßt man Schwefelsäure für sich allein bei höherer Temperatur auf Nitrobenzol einwirken, so lassen sich außer Nitrobenzolsulfosäure und unverändertem Nitrobenzol keine krystallinischen Reaktionsprodukte auffinden. Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man rauchende Schwefelsäure bei den gleichen Reaktionsbedingungen auf Nitrobenzol einwirken läßt. Verwendet man aber eine Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure, so ist der Reaktionsverlauf ein analoger, wie in den oben angeführten Fällen; nur entstehen hier noch einige Körper, von denen Analoga weder in der Anthrachinon- noch in der Naphthalinreihe beobachtet wurden.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gestaltet sich nur bei genauer Einhaltung folgender Bedingungen zu einer einfachen.

20 *g* Nitrobenzol werden in 40 *g* Monohydrat unter Kühlung gelöst. Diese Lösung wird nun in kleinen Partien in eine Lösung von 6 *g* Schwefel in 200 *g* 35- bis 40prozentigem Oleum eingetragen. Da die Reaktion von starker Wärmeentwicklung begleitet ist, wird durch gute Kühlung Sorge getragen, daß die Temperatur 20° nicht überschreitet. Nach dem Eintragen wird noch eine halbe bis eine Stunde stehen gelassen und dann das Ganze auf Eis gegossen. Nachdem etwas unveränderter Schwefel abfiltriert wurde, neutralisiert man die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Baryt. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfates wird die Flüssigkeit auf die Hälfte eingedampft und mit Äther extrahiert. Der Äther nimmt eine in langen Nadeln krystallisierende Substanz auf, die nach viermaligem Umkrystallisieren bei 183° schmilzt. Die Substanz erwies sich als *p*-Aminophenol.

0·2206 *g* geben 25·2 *cm*³ Stickstoff bei 20° und 750 *mm*
N ber. 12·84%, gef. 12·92%.

Ein Mischungsschmelzpunkt mit reinem *p*-Aminophenol zeigte keine Depression. Außerdem gab die Substanz die

charakteristischen Reaktionen des *p*-Aminophenols mit Lauge und mit Eisenchlorid. Es ist wohl anzunehmen, daß das Nitrobenzol primär zu Phenylhydroxylamin reduziert wird, aus dem dann durch die konzentrierte Schwefelsäure das *p*-Aminophenol entsteht, da ja auch bei der Elektrolyse von Nitrobenzol in konzentrierter schwefelsaurer Lösung *p*-Aminophenol entsteht, was ebenfalls auf eine Umlagerung des primär entstehenden Phenylhydroxylamins zurückgeführt wird. Die Ausbeute an *p*-Aminophenol ist eine sehr geringe. Aus 20 *g* Nitrobenzol erhält man 0·7 *g* reines Produkt.

Die ausgeätherte Lauge wird nun zur Entfernung der letzten Reste der Schwefelsäure mit einer Bariumchloridlösung versetzt und nach Entfernung des Bariumsulfates vollständig zur Trockene eingedampft. Der schwarze amorphe Rückstand wird nun mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Der Rückstand wird nun aus Wasser fraktioniert krystallisiert. Es gelingt so unschwer, zwei Fraktionen zu erhalten. Der leichter lösliche Teil enthält Bariumsalze von Sulfosäuren. Man löst dieselben in Wasser und versetzt mit Salzsäure. Beim Erkalten scheiden sich feine braune Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren rein weiß wurden. Diese so erhaltene Substanz wurde durch ihre Eigenschaften und durch die Analyse als *p*-Aminophenol-2-sulfosäure erkannt. Die Ausbeute an reiner Säure war 1·3 *g*. Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl ausgeführt.

N. 0·3086 *g* verbrauchen 1·66 cm^3 $^1/_{10}$ normale Salzsäure. Ber. 7·40%, gef. 5·73%.

S. 0·2342 *g* geben 0·3046 *g* $BaSO_4$, ber. 16·93%, gef. 16·83%.

Die Mutterlaugen von der *p*-Aminophenolsulfosäure wurden konzentriert. Dabei schied sich noch eine geringe Menge dieser in Wasser sehr schwer löslichen Säure aus. Das Filtrat davon wurde mit einer Lösung von Kaliumsulfat versetzt, vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert und eingedampft. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurden schöne Nadeln erhalten, die als *m*-Nitrobenzolsulfosaures Kalium identifiziert werden konnten.

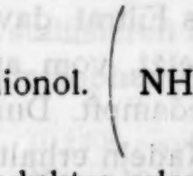
K. 0·1782 *g* geben 0·204 *g* K_2SO_4, ber. 16·19% K, gef. 16·03% K.

Die Ausbeute war 1·2 *g* reines Kaliumsalz.

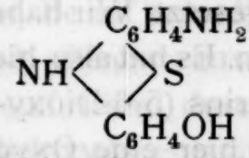
Der oben erwähnte schwarze Rückstand der Bariumsalze wurde nun aus zirka 10 prozentiger Salzsäure fraktioniert umkrystallisiert. Nach vielen Krystallisationen wurden zwei Körper erhalten. Der eine, schwerlösliche Anteil bildet grünschillernde gekrümmte Nadeln. Sie erwiesen sich als ein Chlorhydrat. Zwecks Gewinnung der freien Base wurden sie in verdünnter Salzsäure gelöst und nun Ammoniak zugesetzt. Man darf nur so viel Ammoniak zusetzen, bis die Flüssigkeit gerade neutralisiert ist, da sich der ausfallende braunrote Niederschlag im Überschusse des Fällungsmittels wieder auflöst. Der Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein grünschillerndes braunrotes Pulver, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich ist. Leicht löst es sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe und in Alkalien und Natriumacetat mit blauvioletter Farbe und brauner Fluoreszenz. Mit einer Suspension von Bariumkarbonat gekocht, löst es sich violett. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Bariumkarbonates und Eindampfen der Laugen hinterbleibt ein Bariumsalz in braunen Krusten. Die Ausbeute an dieser Substanz ist eine sehr kleine; es wurden aus 60 *g* Nitrobenzol nur 0·25 *g* erhalten. Die Schwefelbestimmung in der freien Base wurde nach Liebig ausgeführt.

S. 0·1137 *g* geben 0·1118 *g* $BaSO_4$, gef. 13·50% Ba, ber. für $C_{12}H_{11}NSO_2$ 13·98% Ba.

Das Bariumsalz enthielt: Ba. · 0·0783 *g* geben 0·064 *g* $BaSO_4$, ber. 35·86%, gef. 35·37% Ba.

Aus den erhaltenen Analysenzahlen und den Eigenschaften dieses Körpers kann man schließen, daß es offenbar identisch ist mit dem von Bernthsen[1] aus *p*-Aminophenol dargestellten Thionol.  Die geringe Menge des erhaltenen Produktes erlaubte eine weitere Reinigung nicht, so daß die erhaltenen Zahlen gegen die theoretischen Werte zu niedrig sind.

[1] A. 230. 198.

Was den Mechanismus der Bildung des Thionols anbelangt, so kann man sich vorstellen, daß aus dem primär entstandenen *p*-Amidophenol zunächst das Thionolin  entsteht, welches dann durch die konzentrierte Schwefelsäure unter Abspaltung von Ammoniak in das Thionol übergeht.

Der leichter lösliche Anteil von Thionol bildet im reinen Zustande graublaue Krystalle, die sich in Wasser nur sehr schwer mit blauer Farbe lösen. In Alkalien sind sie mit gleicher Farbe bedeutend leichter löslich. Der Körper war schwefel- und stickstoffhaltig. Die wässerige Lösung reagierte sauer und lieferte mit einer Suspension von Bariumkarbonat unter Aufbrausen ein Bariumsalz, das in Wasser sehr schwer mit roter Farbe löslich ist. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

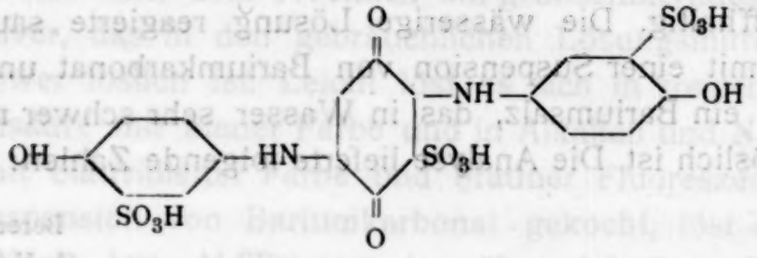
	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2S_3O_{13}$
0·1782 *g* geben 0·252 *g* CO_2, gef. 38·57%	C = 38·43%
0·1782 *g* geben 0·0412 *g* H_2O, gef. 2·58%	H = 2·48
(nach Kjeldahl) 0·3321 *g* = 1·21 *cm*³ n/10 Salzsäure, gef. 5·10%	N = 4·98
0·2821 *g* geben 0·3495 *g* $BaSO_4$, gef. 17·01%	S = 17·08

Daraus kann man folgende Bruttoformel rechnen:

$$C_{18}H_{14}N_2S_3O_{13}$$

Durch Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür wird der Körper zerstört und beim Erkalten der Lösung krystallisiert *p*-Aminophenol-2-sulfosäure aus, während die Mutterlaugen einen Körper enthalten, der mit Eisenchlorid eine starke Rotfärbung gibt, der sich aber seiner großen Zersetzlichkeit halber nicht in reinem Zustande isolieren läßt. In seinem ganzen Verhalten zeigte diese Substanz die größte Ähnlichkeit mit einem mehrwertigen Phenol. Doch gelang es nicht, ein Acetyl- oder Benzolderivat desselben in reiner Form zu fassen. Es wurden stets nur amorphe Substanzen erhalten, in denen sich aber der Acylrest nachweisen ließ.

Versetzt man eine Lösung der ursprünglichen Substanz in verdünnter Salzsäure mit Jodkaliumlösung, so wird Jod in Freiheit gesetzt. Wir haben es also offenbar mit einem Chinonderivat zu tun. Es hat also hier analog wie bei der Darstellung des Naphthazarins (5-6-Dioxy-1-4-Naphthochinon) aus Dinitronaphthalin auch hier eine Oxydation zum Chinonderivate stattgefunden. Nun hat Zinke[1] gezeigt, daß Chinon sich mit Aminen verbindet. Bedenkt man, daß bei der geschilderten Reaktion auch *p*-Amidophenol-2-sulfosäure entsteht, so wird man wohl diesen Körper in Analogie mit den Aminderivaten des Chinons folgende Konstitution zusprechen können:



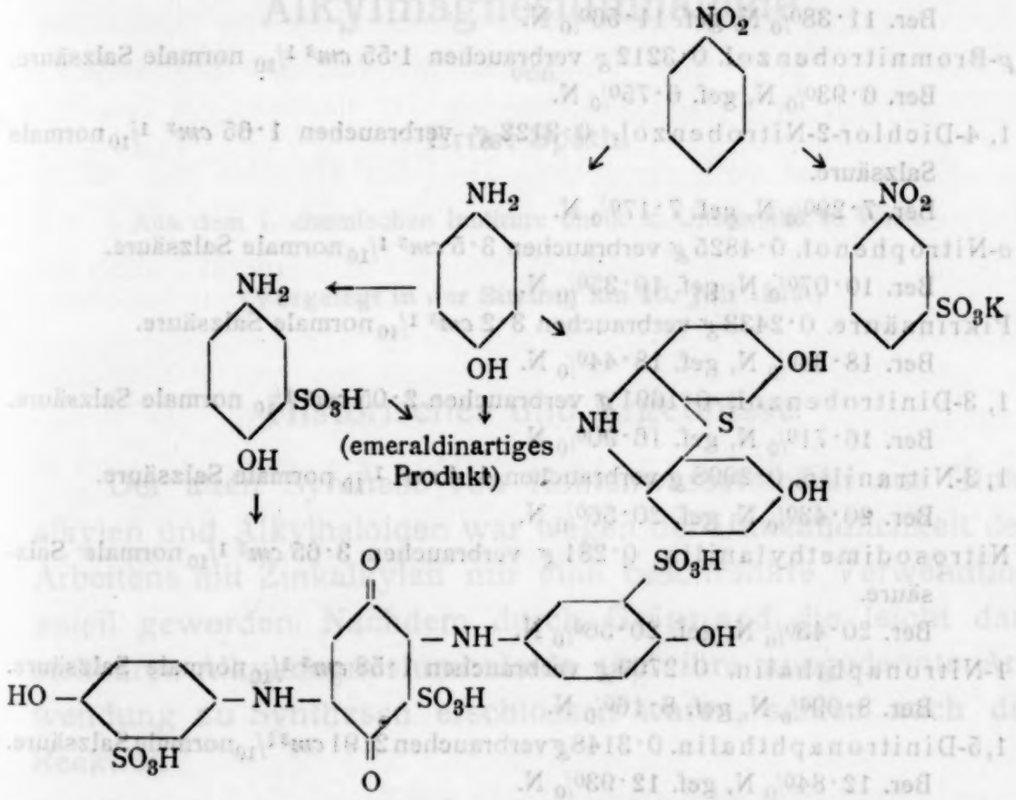
In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß man bei der oben erwähnten Spaltung der Substanz mit Zinnchlorür 62·3% *p*-Aminophenol-2-sulfosäure erhält statt der berechneten Menge 67·2%. Bei der Titration des aus angesäuerter Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods wurden stimmende Zahlen nicht erhalten. Die Substanz wird nämlich dabei zerstört, indem primär ebenfalls *p*-Aminophenol-2-sulfolsäure entsteht, auf die dann das gebildete Jod oxydierend einwirkt. Die Substanz konnte auch durch Erhitzen mit Lauge gespalten werden, doch gelang es nur *p*-Aminophenol-2-sulfosäure zu fassen, während das zweite Spaltungsprodukt durch Oxydation verharzte. Die Ausbeute an dieser Substanz ist aus 20 *g* Nitrobenzol 1·3 *g*.

Es wurden nun Versuche gemacht, diesen Körper synthetisch darzustellen. Es sei jedoch gleich bemerkt, daß man bei allen Versuchen zwar Körper mit ähnlichen Eigenschaften erhält, daß man aber weder durch Sulfurieren von Dianilidochinon noch durch Vereinigung von Chinonsulfosäure mit *p*-Aminophenol-2-sulfosäure das gewünschte Produkt erhalten konnte.

[1] B. 16, 1556.

Die oben erwähnten in Alkohol löslichen Partien des Reaktionsproduktes hinterbleiben beim Abdestillieren desselben in Form von schwarzgrünen amorphen Massen, die auf keine Weise krystallisiert zu erhalten waren. Sie sind offenbar aus dem *p*-Aminophenol und der *p*-Aminophenol-2-sulfosäure durch die oxydierende Wirkung des freien Schwefeltrioxyds entstanden, sie haben in ihrem ganzen Verhalten einige Ähnlichkeit mit dem Emeraldin.

Den Verlauf der Reaktion kann man also durch folgendes Schema ausdrücken.



Anhang.

Da durch die Einwirkung des Schwefelsesquioxydes auf die Nitrokörper die Nitrogruppe so leicht reduziert wird, so wurde der Versuch gemacht, ob man diese Methode nicht auch zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs nach der Kjeldahl'schen Methode heranziehen könnte. Obwohl dieses Problem bereits als gelöst zu bezeichnen ist, haften den dafür vorgeschlagenen Methoden Übelstände an, was schon daraus hervorgeht, daß sie nur relativ selten angewendet werden. Nach

der folgenden Methode wurden die angeführten Nitrokörper analysiert. Es wurde folgendermaßen gearbeitet:

0·2 bis 0·5 *g* der Substanz werden mit 0·4 *g* Schwefel in einem Kjeldahl-Kolben durch Umschwenken gemischt und dann 15 bis 20 *cm*³. 30 bis 40% Oleum zugesetzt. Man erwärmt nun eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade. Nach dieser Zeit ist die Reduktion beendet und es wird nun in der gewöhnlichen Weise weiter gearbeitet.

Nitrobenzol. 0·212 *g*. Zur Neutralisation des gebildeten Ammoniak wurden 1·75 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure gebraucht.
Ber. 11·38% N, gef. 11·56% N.

p-Bromnitrobenzol. 0·3212 *g* verbrauchen 1·55 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure.
Ber. 6·93% N, gef. 6·75% N.

1, 4-Dichlor-2-Nitrobenzol. 0·3122 *g* verbrauchen 1·65 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure.
Ber. 7·29% N, gef. 7·17% N.

o-Nitrophenol, 0·4825 *g* verbrauchen 3·5 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure.
Ber. 10·07% N, gef. 10·35% N.

Pikrinsäure. 0·2433 *g* verbrauchen 3·2 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure.
Ber. 18·34% N, gef. 18·44% N.

1, 3-Dinitrobenzol. 0·1691 *g* verbrauchen 2·05 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure.
Ber. 16·71% N, gef. 16·90% N.

1, 3-Nitranilin. 0·2998 *g* verbrauchen 4·4 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure.
Ber. 20·43% N, gef. 20·56% N.

Nitrosodimethylanilin. 0·281 *g* verbrauchen 3·65 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure.
Ber. 20·43% N, gef. 20·56% N.

1-Nitronaphthalin. 0·2709 *g* verbrauchen 1·58 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure.
Ber. 8·09% N, gef. 8·16% N.

1,5-Dinitronaphthalin. 0·3148 *g* verbrauchen 2·91 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure.
Ber. 12·84% N, gef. 12·93% N.

1-Nitroanthrachinon. 0·4326 *g* verbrauchen 1·78 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure.
Ber. 5·53% N, gef. 5·76% N

1, 5-Dinitroanthrachinon. 0·4252 *g* verbrauchen 2·91 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Salzsäure.
Ber. 9·39% N, gef. 9·57% N.

Es wurde auch versucht, diese Methode auf aliphatische Nitroverbindungen und auf anorganische Nitrate anzuwenden. Aber in beiden Fällen wurden viel zu niedrige Zahlen erhalten, so daß auf die geschilderte Weise nur aromatische Nitroverbindungen analysiert werden können.

Über die Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumhaloide

von

Ernst Späth.

Aus dem I. chemischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

Historisches und Ergebnisse.

Der alten Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Zinkalkylen und Alkylhaloiden war wegen der Umständlichkeit des Arbeitens mit Zinkalkylen nur eine beschränkte Verwendung zuteil geworden. Nachdem durch Grignard die leicht darstellbaren Alkylmagnesiumhaloide und ihre ausgedehnte Anwendung zu Synthesen erschlossen waren, schien auch die Reaktion

$$R\,\mathrm{Mg}\,X + R'\,X' = R\,R' + \mathrm{Mg}\,X\,X'$$

(wobei R ein Alkoholradikal und X ein Halogen bedeutet) leicht zur Darstellung verschiedener Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge brauchbar zu sein.

Houben[1] berichtet im Jahre 1903 als erster über eine Darstellung von Äthylbenzol aus Methylmagnesiumjodid und Benzylchlorid sowie über einen negativen Versuch. Ein Jahr

[1] Houben, Ber. der Deutschen chem. Ges., *36*, 3083 (1903).

später führt Tiffeneau[1] aus, daß die eben angeführte allgemeine Reaktion in manchen Fällen eintreten könne. Gomberg und Cone[2] haben gelegentlich ihrer Arbeiten über das Triphenylmethyl eine Reihe von Umsetzungen des sehr reaktionsfähigen Triphenylmethylchlorids mit Alkylmagnesiumhaloiden studiert und die ersten guten Resultate bei dieser Reaktion erhalten. Auch die Einwirkung von Halogenäther auf Alkylmagnesiumverbindungen findet meist ziemlich leicht statt und wurde eingehend untersucht.[3]

Grignard[4] konnte in Glykolchlorhydrinen Ersatz des Chlors durch Alkyl in ähnlicher Weise durchführen. Schließlich erhielt L. Henry[5] aus Pentamethylbromäthan und Methylmagnesiumbromid Hexamethyläthan.

Seitdem ist trotz der großen Zahl der Arbeiten über Alkylmagnesiumverbindungen nur wenig in dieser Richtung gearbeitet worden, wohl deshalb, weil nur in wenigen Fällen die Reaktion glatt verläuft.

Als ich gelegentlich einer Darstellung von *p*-Methoxybenzylbromid eine außerordentliche Beweglichkeit des Bromatoms in diesem Körper beobachtete, erwartete ich, daß er sich leicht mit Alkylmagnesiumhaloiden umsetzen werde. Dies trat bei den Alkylmagnesiumchloriden und Bromiden glatt ein, indem Homologe des Anisols entstanden. Die Alkylmagnesiumjodide reagierten mit Anisylbromid in der Hauptsache in anderer Weise. Die aliphatischen Jodide führten zu Dianisyl

---

[1] Tiffeneau, Compt. rend., *139*, 481 (1904).

[2] Gomberg und Cone, Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 1461, 2957 (1906). Siehe auch Schmidlin, Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 4186 (1906).

[3] Grignard, Compt. rend., *138*, 1048 (1904); Hamonet, Compt. rend., *138*, 813, 975 (1904); *139*, 59 (1904); *144*, 1217 (1907); Houben und Führer, Ber. der Deutschen chem. Ges., *41*, 4990 (1908); J. Zeltner und Tarassano, Ber. der Deutschen chem. Ges., *43*, 941 (1910); Lespieau und Bresch, Compt. rend., *156*, 712 (1913).

[4] Grignard, Compt. rend., *141*, 44 (1905); Ann. de la Chim. et Phys. (8), *10*, 23 (1905).

[5] L. Henry, Compt. rend., *142*, 1075 (1906).

und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die aromatischen zu komplizierten Verbindungen.

Da ich im Anisylbromid wieder ein Halogenalkyl gefunden hatte, welches sich zur Umsetzung mit Organomagnesiumverbindungen gut eignet, versuchte ich die Unsicherheit, die noch immer zur Ausnützung dieser so allgemeinen Reaktion hindert, zu beseitigen, indem ich an einer Reihe von Beispielen festzulegen trachtete, welche Alkyltypen sich für diese Reaktion besonders fähig erweisen. Auch schien es mir wichtig, zu erfahren, ob die beim Anisylbromid beobachtete Tatsache, daß die Alkylmagnesiumjodide in wesentlich anderer Weise reagieren als die Bromide und Chloride, eine auch in anderen Fällen zutreffende Eigenschaft ist, die besonders deshalb von Interesse wäre, weil wohl der größere Teil der »Grignardsynthesen« mit Alkylmagnesiumjodiden ausgeführt worden ist.

Im folgenden wurden Halogenalkyle verschiedener Art auf Alkylmagnesiumhaloide zur Einwirkung gebracht und dabei eine große Mannigfaltigkeit des Reaktionsverlaufes beobachtet.

Als erstes Produkt der Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumverbindungen nehme ich die Bildung der freien Alkyle an

$$R\,\mathrm{Mg}\,X + R'\,X' = R + R' + \mathrm{Mg}\,X\,X',$$

was seit der Auffindung des Triphenylmethyls und auch aus dem Ergebnis anderer Untersuchungen sehr möglich erscheint. Der Umsatz wird wesentlich von der Geschwindigkeit, mit der die freien Alkyle sich bilden, abhängig sein. Denn da die meisten freien Alkyle noch nicht hergestellt werden konnten, darf man wohl schließen, daß sie nur kurze Zeit existenzfähig sind und sich rasch weiter umsetzen. Von diesen Gesichtspunkten aus konnte ich nachstehende Reaktionen der freien Alkyle beobachten:

I. $R + R' = RR'$,
II. $R + R = RR$,
III. $R + R' = R_{-\mathrm{H}} + R'_{+\mathrm{H}}$,
IV. $R + R = R_{-\mathrm{H}} + R_{+\mathrm{H}}$,
V. $R_{-\mathrm{H}} + R' + R'' = R'R_{-\mathrm{H}}R''$.

Nach Abegg's Theorie[1] der Grignard'schen Reaktion wäre die Einwirkung der Halogenalkyle auf Alkylmagnesiumhaloide unter Annahme polarer Valenzen derart aufzufassen, daß der Rest R^+ der Halogenalkyle mit dem R^- der Grignardschen Verbindungen zu einem Kohlenwasserstoff RR' sich vereinigt, in dem kaum mehr von einer verschiedenen Polarität die Rede sein kann. Durch die Abegg'sche Hypothese ist wohl erklärt, daß infolge des Bestrebens, die zur Reaktion gebrachten Stoffe mit Alkylen verschiedener Polarität zum Verschwinden bringen zu lassen, nicht polarisierte Kohlenwasserstoffe entstehen können, aber unklar bleibt, warum in einem Falle Verkettung der Alkyle, im anderen die Reaktionen III und IV bevorzugt werden.

Soweit man das Ganze nach den experimentellen Resultaten überblicken kann, hat es den Anschein, als ob bei der Einwirkung freier Alkyle aufeinander alle diese Reaktionen, wenn sie konstitutiv möglich sind, gleichzeitig doch mit verschiedener Geschwindigkeit stattfinden.

Präparativ ist die erste Reaktion von großer Wichtigkeit, weil dadurch die Synthese der verschiedensten Verbindungen ermöglicht wird. Wendet man die polare Anschauung auf diese Verhältnisse an, so ergibt sich daraus, daß besonders jene Alkyle, die ausgeprägt positiv sind, wie z. B. Triphenylmethyl, Diphenylmethyl, *p*-Methoxybenzyl und viele tertiäre, die Fähigkeit haben, sich mit sich selbst und anderen Alkylen zu binden, vorausgesetzt, daß nicht sterische Behinderungen die erhöhte Affinität überlagern.

Da sich Alkyle ähnlicher Konstitution bei dieser Reaktion nicht analog verhielten, bespreche ich im folgenden die Resultate bei bestimmten Alkyltypen.

Die aliphatischen Alkyle mit ihrer wenig positiven Natur geben im Sinne der Reaktion I nur schlechte Ausbeuten. Eine Ausnahmsstellung nimmt wie auch in anderen Fällen das Methyl ein, das sich mit einem zweiten Methyl nicht etwa nach Reaktion IV umsetzt, sondern fast quantitativ Äthan bildet.

[1] R. Abegg, Ber. der Deutschen chem. Ges., *38*, 4113 (1905).

Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit der von Kolbe[1] aufgefundenen Bildung von Äthan durch Elektrolyse von essigsaurem Kalium, wobei bekanntlich die an der Kathode sekundär entstandenen Methylgruppen sich zu Äthan vereinigen sowie mit der Äthansynthese aus Zink und Jodmethyl.[2] Im Gegensatz zu diesem Befunde steht eine offenbar unrichtige Angabe von Pierre Jolibois,[3] nach welcher bei der Herstellung von Methylmagnesiumjodid ein Gasgemisch mit einem Drittel des Volumens an Äthylen und zwei Dritteln Methan entstehen soll. Daß das Methyl nur schwer oder gar nicht Äthylen bildet, geht auch aus den Versuchen von Gomberg und Cone[4] hervor, nach welchen bei Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Triphenylmethylchlorid kein Äthylen nachgewiesen werden konnte.

In ganz anderer Weise setzt sich Äthylmagnesiumhaloid mit Halogenäthyl um. Es entstehen nach Reaktion IV fast gleiche Mengen von Äthan und Äthylen und nur wenig *n*-Butan. Die Bildung von Äthylen und Äthan braucht in diesem Falle nicht als eine Reaktion des freien Äthyls aufgefaßt zu werden, sondern könnte auch auf andere Weise erklärt werden. Zelda Kahan[5] fand nämlich, daß die Alkyljodide beim Erhitzen wesentlich in Olefin und Jodwasserstoff gespalten werden. Obwohl die Dissoziation des Jodäthyls erst bei 192° deutlich beginnt, ist es gut möglich, daß diese Spaltung in geringem Maße schon bei niedriger Temperatur stattfindet. Der dadurch neben Äthylen gebildete Jodwasserstoff befreit dann aus dem Äthylmagnesiumhaloid eine dem Äthylen gleiche Menge Äthan. Immerhin möchte ich diese Anschauung, die wohl in manchen Fällen eine Rolle spielen mag, hier nur beschränkt anwenden. Denn es sind genug Beispiele[6] bekannt, welche zeigen, daß das Äthyl sich lieber zu Äthan und Äthylen umsetzt als *n*-Butan

---

[1] Kolbe, Annalen der Chemie, *69*, 279 (1849).

[2] Frankland, Annalen der Chemie, *71*, 213 (1849).

[3] Pierre Jolibois, Compt. rend., *156*, 712 (1913).

[4] Gomberg und Cone, Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 2, 963 (1904).

[5] Zelda Kahan, Journ. Chem. Soc., London, *93*, 132 (1908); Chem. Zentr., 1908, I, 1040.

[6] Unter anderen Bunge, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., *21*, 551 (1883).

bildet, wo aber das von Kahan[1] angegebene Verhalten nicht eintreten kann.

Auch der Umstand, daß aus Äthylmagnesiumjodid und *n*-Propyljodid ein Gas von fast gleicher Zusammensetzung erhalten wurde wie aus *n*-Propylmagnesiumjodid und Äthyljodid, spricht dafür, daß zuerst die freien Alkyle sich bilden und die weiter reagieren.

Bei der Wechselwirkung verschiedener aliphatischer Alkyle aufeinander komplizieren sich die Verhältnisse, indem sowohl Umsetzungen der gleichen als auch der verschiedenen Alkyle stattfinden können. Die Anzahl der möglichen Verbindungen wird dadurch groß, läßt sich aber in vielen Fällen, wenn man die Einwirkung der gleichen Alkyle kennt, gut übersehen. Zumeist sind die Ausbeuten nach Reaktion I ziemlich schlechte, indem Olefine und Paraffine vom gleichen Kohlenstoffgehalt der beteiligten Alkyle entstehen. Nur das Methyl ist zur Verkettung befähigter als die anderen aliphatischen Alkyle. Die Ausbeuten, die in diesem Falle durch Analyse des aufgefangenen Gemisches von Äthan und Methan leicht bestimmt oder kontrolliert werden können, sind zumeist recht gute.

Viel günstiger liegen die Verhältnisse, wenn die Alkyle im Sinne der polaren Anschauung durch Substitution positiver geworden sind. So ist es leicht erklärlich, daß Halogenäther und Chlorhydrine,[1] die einzigen in dieser Richtung genauer untersuchten Verbindungen, sehr gute Ausbeuten liefern. Mit Berücksichtigung dieser Eigentümlichkeit werde ich gelegentlich noch einige Versuche anstellen.

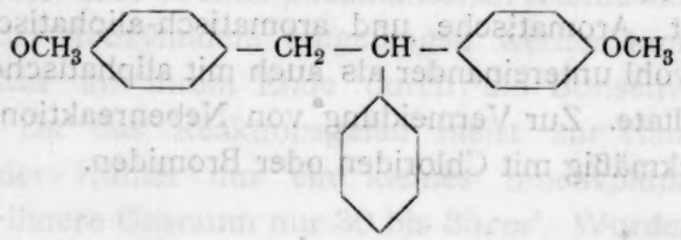
Phenylmagnesiumhaloid vermag sich, wenn man den größten Teil des Äthers abdestilliert, mit aliphatischen Halogenalkylen beim Erhitzen ziemlich leicht umzusetzen, indem neben Benzol und Diphenyl die entsprechenden substituierten Benzole in Ausbeuten von 20 bis 51% erhalten würden. Die Ausbeuten sind besser, wenn man Phenylmagnesiumbromid auf Chlor- oder Bromalkyle einwirken läßt und Jodide vermeidet, eine auch später oft beobachtete Erscheinung. Wo es sich darum handelt,

[1] Vorher zitiert.

Alkyle in bestimmten Stellungen einzuführen, ist die Methode gut zu verwenden.

Brombenzol reagiert mit Phenylmagnesiumbromid nur langsam und erst bei höherer Temperatur unter Bildung von Diphenyl.

Benzylhaloide und deren Substitutionsprodukte setzen sich meist sehr glatt mit Alkylmagnesiumhaloiden unter Austausch des Halogens gegen Alkyl um. Besonders am *p*-Methoxybenzylbromid wurde eine Reihe derartiger Umsetzungen studiert. Die Jodide geben auch hier schlechtere Ausbeuten oder einen ganz anderen Reaktionsverlauf. Während aus Phenylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid leicht 1-Phenyl, 2-para Methoxyphenyläthan entstand, bildete sich bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf *p*-Methoxybenzylbromid ein Körper, dem wahrscheinlich folgende Konstitution zukommt.



Der Bildung einer Verbindung dieser Konstitution müßte die Entstehung des Radikals $OCH_3-C_6H_4-CH<$ vorangehen, das als wahrscheinlich sehr reaktionsfähiges Alkyl andere leicht binden wird. In diesem Falle scheint das *p*-Methoxybenzyliden seine Bildung einer Dissoziation des *p*-Methoxybenzylbromids zu verdanken, die, wie ich fand, auch schon bei Zimmertemperatur eintritt.

In ähnlicher Weise erhielt ich aus Benzylchlorid stets geringe Mengen 1, 2, 3-Triphenylpropan, das seine Entstehung der Verkettung zweier Benzyle mit einem Benzyliden verdankt.

Ersatz des Halogens durch Alkyl tritt auch in Halogenverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Alkohole, die ja bekanntlich aus Aldehyden und Ketonen durch magnesiumorganische Verbindungen leicht erhältlich sind, ziemlich gut ein.

Schädlich wirkt bei diesen Verbindungen die leichte Abspaltbarkeit von Halogenwasserstoff unter Bildung von Olefinen.

Je mehr Phenylgruppen in ein aliphatisches Halogenalkyl eintreten, desto besser werden die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen nach Reaktion I. Dies zeigen die beim Diphenylbrommethan und Triphenylchlormethan untersuchten Beispiele.

Der mehr aliphatische Charakter des α-Bromnaphthalins bekundete sich auch bei dieser Reaktion, indem bei einer Umsetzung zum großen Teil Naphthalin und *a*, *a'* Dinaphtyl entstanden.

Will man also die Verkettung zweier Alkyle durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumhaloide durchführen, so wird man folgendes zu berücksichtigen haben: Bei der Vereinigung aliphatischer Alkyle wird nur dann eine gute Ausbeute zu erwarten sein, wenn das eine Alkyl Methyl oder ein tertiärer ist, oder wenn durch Eintritt von verschiedenen Gruppen der positive Charakter des Alkyls verstärkt worden ist. Aromatische und aromatisch-aliphatische Alkyle geben sowohl untereinander als auch mit aliphatischen zumeist gute Resultate. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen arbeitet man zweckmäßig mit Chloriden oder Bromiden.

Allgemein Experimentelles.

Die Alkylmagnesiumhaloide wurden in der Weise hergestellt, daß zu dem in absolutem Äther befindlichen Magnesium (Kahlbaums Magnesiumspäne nach Grignard) erst wenig Halogenalkyl bis zum Beginn der Einwirkung hinzugefügt wurde, dann tropfenweise immer so viel, daß kein großer Überschuß in der Lösung vorhanden war, bis schließlich die berechnete Menge verbraucht war. Gewöhnlich blieb noch etwas Magnesium infolge teilweiser Einwirkung von Halogenalkyl auf das Alkylmagnesiumhaloid zurück, das entweder durch neuerliches Hinzufügen von Halogenalkyl in Lösung gebracht wurde oder durch Abgießen der Lösung getrennt werden konnte. In manchen Fällen, wo die Nebenreaktion langsam verläuft, so beim Methyljodid und Brombenzol, braucht man weniger vorsichtig verfahren.

Hatte das zur Verwendung gelangende Halogenalkyl ein ziemlich bewegliches Halogen, so konnte die Einwirkung auf die bereitete »Grignardlösung« ohne weiteres vorgenommen werden. Fand vermutlich die Einwirkung langsamer statt, so wurde zuerst der größte Teil des Äthers am Wasserbade abdestilliert und dann die Reaktion vorgenommen.

Da ich in einigen Fällen auch die gasförmigen Reaktionsprodukte bestimmte, erforderte die Einwirkung eine zweckmäßige Apparatur, die ich späterhin als einfachen und genaueren Apparat bezeichnen will. Der einfache Apparat bestand aus einem kleinen 50 bis 60 cm^3 fassenden dickwandigen Reaktionsgefäß, das mittels eines gutpassenden Kautschukstöpsels verschließbar war. Durch eine Bohrung ragte ein kleiner, aber gut wirkender Schlangenkühler empor, der oben als dicke Kapillare auslief und viermal rechtwinkelig umgebogen war, derart, daß die aus dem Gefäß durch den Kühler entweichenden Gase in einer pneumatischen Wanne mittels eines Kolbens oder Meßzylinders aufgefangen werden konnten. Die Kapillare war an ihrem Ende durch ein Bunsenventil verschließbar. Da das Reaktionsgefäß meist zur Hälfte gefüllt war und der Kühler nur ein kleines Innenvolumen hatte, betrug der innere Gasraum nur 30 bis 35 cm^3. Wurden 100 cm^3 des sich entwickelnden Gases zunächst gesondert aufgefangen, so war das nachströmende Gemisch fast luftfrei. Diese Anordnung konnte nur angewendet werden, wenn der Umsatz nicht allzu rasch verlief. Bei heftiger Einwirkung war der genauere Apparat nötig. Dieser unterschied sich vom einfachen Apparat nur dadurch, daß der Kautschuk noch eine Bohrung hatte, durch welche ein kleiner, zweckmäßig gebogener Tropftrichter in das Reaktionsgefäß hineinragte. Durch ein mit Quecksilber gefülltes Heberohr konnte man leicht den im Tropftrichter nötigen Überdruck erzeugen, um das dort befindliche Halogenalkyl in dem Maße in das Gefäß hineintropfen zu lassen, als es durch die Reaktion verbraucht wurde.

Bei den Umsetzungen schieden sich gewöhnlich die Magnesiumsalze infolge ihrer Schwerlöslichkeit im Äther oder in den Reaktionsprodukten krystallinisch ab. Am leichtesten fand dies beim Chlorid und Bromid statt. Das Magnesiumjodid

erstarrte meist erst beim Erkalten. Dadurch war man oft imstande, das Fortschreiten der Reaktion zu verfolgen.

Die aufgefangenen Gase enthielten meist Spuren von Äther oder anderen niedrig siedenden Flüssigkeiten, die jedoch zum größten Teil durch Schütteln mit kaltem Wasser entfernt werden konnten. Die Gase, die bei den Reaktionen entstanden, waren gewöhnlich ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Bestimmung der Olefine geschah durch Absorption mittels Brom. Die in einem Meßzylinder aufgefangenen Gase wurden mit einem Kautschukstöpsel, durch dessen Bohrung ein umgebogener Hahntrichter ragte, geschlossen. Nachdem in einer pneumatischen Wanne bei geöffnetem Hahn und gleichem Flüssigkeitsstand die Volummessung vorgenommen worden war, wurde der Hahn geschlossen, etwas Brom in den Trichter gegeben und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes das Brom langsam in den Zylinder einfließen gelassen. Nach mehrmaligem guten Umschütteln wurde der Hahn unter Wasser geöffnet und so lange geschüttelt und eventuell noch Brom hinzugegeben, bis keine nennenswerte Volumsverminderung mehr eintrat. Nun wurde der Hahn, natürlich den Stöpsel zu unterst, geöffnet, etwas Wasser ausfließen gelassen und konzentrierte Kalilauge durch den Trichter und vorsichtiges Neigen des Meßzylinders hineingebracht. Beim Umschütteln wurde das überschüssige Brom gebunden und nun das Volumen der Paraffine abgelesen.

Ferner wurden die Molekulargewichte der Gase nach der Ausströmungsmethode bestimmt. Sie wurde in einem einfachen Apparate mit ziemlich kurzen Ausströmungszeiten, wie ihn Bunsen beschreibt, vorgenommen. Für das Überleiten des Gases in den Apparat wurde folgendes vorgesehen: Das in einem Meßzylinder befindliche Gas war durch einen Kautschukstöpsel mit zwei Bohrungen verschließbar. Durch die eine Bohrung ragte eine starke, weitere Kapillare, die außen zweimal rechtwinklig umgebogen und durch einen Hahn verschließbar war, ein kurzes Stück hinein. Durch die andere Bohrung ging eine ähnliche, aber bis auf den Boden des Meßzylinders gehende Kapillare. Für den Gebrauch wurden die im Stöpsel befindlichen Kapillaren luftfrei mit Wasser gefüllt und der

Zylinder verschlossen. Nun wurde die kürzere Kapillare durch einen Schlauch mit einem mit Wasser gefüllten höher hängenden Trichter verbunden und die beim Ansetzen des Schlauches etwa hineingekommene Luft durch Drücken mit den Fingern emporgetrieben. Die andere Kapillare war mit einem kurzen Vakuumschlauch und einem Einleitungsrohr mit einem kleinen Destillierkölbchen verbunden, das zur Aufnahme des mitgerissenen Wassers diente. An das Kölbchen schloß ein Chlorkalziumrohr und ein kurzes, mit etwas Phosphorpentoxyd beschicktes Rohr, das mit dem eigentlichen Apparate verbunden war. Zur Messung wurde der Hahn der kurzen Kapillare geöffnet und durch vorsichtiges Drehen des anderen Hahnes das Wasser aus der zweiten Kapillare vertrieben. Nun wurde mit der anderen inzwischen evakuierten Apparatur verbunden und die Bestimmung vorgenommen.

Die bei den Umsetzungen entstehenden festen und flüssigen Reaktionsprodukte wurden vorsichtig mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die abgeschiedenen öligen und festen Stoffe wurden gewöhnlich mit Äther aufgenommen, getrennt und die ätherische Lösung durch Chlorkalzium getrocknet. Die weitere Verarbeitung geschah durch Destillation oder Krystallisieren.

Versuche.

Methylmagnesiumjodid und Jodmethyl.

Eine aus $2 \cdot 43 g$ Magnesium und $14 \cdot 5 g$ Jodmethyl bereitete und vom Äther möglichst befreite Lösung wurde mit $10 g$ Jodmethyl im einfachen Apparat mehrere Stunden im Glyzerinbade auf 60 bis 70° erwärmt. Als konstante Gasentwicklung eingetreten war, entwickelten sich in der Minute ungefähr $2 cm^3$ Gas. Nachdem sich $900 cm^3$ gebildet hatten, wurde die Einwirkung unterbrochen. Das Gas bestand aus fast reinem Äthan, wie eine Brombehandlung und eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Ausströmungsmethode bewies.

Von 450 cm^3 Gas bei 750 mm und 18° blieben nach der Brombehandlung 448 cm^3 bei demselben Druck und derselben Temperatur ungebunden zurück. Demnach war Äthylen, wenn überhaupt, nur in Spuren vorhanden. Die Effusions-

zeiten betrugen in Sekunden: Für das zu bestimmende Gemisch 10·4, 10·4, 10·3, 10·4, im Mittel 10·37, für Luft 10·2, 10·3, 10·1, 10·2, im Mittel 10·2. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht des aufgefangenen Gases zu 29·84, in guter Übereinstimmung mit dem Molekulargewicht des Äthans 30·05.

Da 900 cm^3 feuchtes Gas bei 18° und 750·5 mm Luftdruck bei 0° und 760 mm 815 cm^3 ausmachen und 2·116 g oder 1·579 Liter Äthan theoretisch sich gebildet haben sollten, stellt sich die Ausbeute von Äthan auf 51·6 Prozent. Da die Gasentwicklung beim Unterbrechen des Versuches noch nicht aufgehört hatte, ist es sicher, daß die Ausbeute durch weiteres Erhitzen noch bedeutend erhöht wird.

Äthylmagnesiumbromid und Bromäthyl.

Eine aus 2·43 g Magnesium und 11 g Bromäthyl hergestellte und konzentrierte Lösung wurde im einfachen Apparat mit 11 g Bromäthyl auf 50 bis 60° erwärmt. Die Entwicklung von Kohlenwasserstoffen war eine bedeutend lebhaftere als bei dem vorangehenden Versuch mit Methyljodid. In den ersten 10 Minuten hatten sich fast 500 cm^3, nach 9 Stunden unter allmählichem Nachlassen der Reaktion 2360 cm^3 Gas bei 19° und 752 mm Luftdruck gebildet. Das dem Reaktionsgefäß entweichende Gasgemisch hatte sowohl am Anfang als auch später fast die gleiche Zusammensetzung.

490 cm^3 Gas, das zu Beginn der Einwirkung aufgefangen worden war, hinterließ bei der Brombehandlung 250 cm^3 Gas, was einer Verminderung des Volumens von 1 : 0·510 bedeutet. Ein später gebildetes Gemisch von 540 cm^3 gab, als es in derselben Weise behandelt wurde, 275 cm^3 durch Brom nicht angreifbares Gas, was einer Volumverminderung 1 : 0·509 entspricht. Die Ausströmungszeiten waren in Sekunden: Für das direkt aufgefangene Gemisch 10·2, 10·3, 10·2, 10·2, im Mittel 10·23, für Luft 10·1, 10·2, 10·2, 10·2, im Mittel 10·18. Daraus findet man als Molekulargewicht 29·15.

Das vom ungesättigten Kohlenwasserstoff befreite Gas gab folgende Ausströmungszeiten in Sekunden:

10·3, 10·2, 10·3, 10·3, im Mittel 10·28, während für Luft 10·1, 10·1, 10·1, 10·0, im Mittel 10·07 gefunden wurde. Das Molekulargewicht beträgt demnach 30·09 in guter Übereinstimmung mit dem des Äthans 30·05.

Nach der Gleichung

$$250 \times 30{\cdot}09 + 240 \times x = 490 \times 29{\cdot}15$$

findet man das Molekulargewicht des ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu 28·17, wodurch er hinreichend als Äthylen, welches das Molekulargewicht 28·03 besitzt, gekennzeichnet ist.

Das erhaltene Gemisch besteht demnach aus fast gleichen Teilen Äthan und Äthylen, vielleicht mit wenig *n*-Butan. Entstünden nur Äthan und Äthylen, so wären für 11 *g* Bromäthyl 4524 cm^3 bei 0° und 760 *mm* zu erwarten. Tatsächlich wurden 2137 cm^3 bei 0° und 760 *mm* erhalten, was einer Ausbeute von 47·2 Prozent entspricht. Es scheint, daß mit den rasch entströmenden Gasen größere Mengen des leicht flüchtigen Äthylbromids mitgerissen und so der weiteren Einwirkung entzogen werden.

Methylmagnesiumjodid und *n*-Propyljodid.

2·43 *g* Magnesium wurden mit 14·2 *g* Jodmethyl in Lösung gebracht und das zum großen Teile von Äther befreite Gemisch im einfachen Apparat mit 11·3 *g* *n*-Propyljodid auf 90 bis 95° erwärmt. Zu Beginn der Einwirkung entwickelten sich pro Minute ungefähr 6 cm^3 Gas. Nach fünfstündigem Erwärmen waren 1450 cm^3 bei 19° und 750 *mm* aufgefangen worden.

Bei der Brombehandlung blieben von 467 cm^3 Gas 380 cm^3 zurück, was einer Volumabnahme 1 : 0·813 entspricht. 280 cm^3, die zu Ende der Einwirkung erhalten worden waren, gaben bei gleicher Behandlung 227 cm^3, entsprechend einer Volumänderung 1 : 0·811.

Die Effusionszeiten des direkt aufgefangenen Gases waren in Sekunden: 12, 12, 11·9, 11·8, 12, 12, 12, 12, 12, 12, im Mittel 11·97; der Luft 10·2, 10·4, 10·3, 10·4, 10·4, 10·3, im Mittel 10·33. Diese Zahlen liefern ein Molekulargewicht von 38·76.

Das Molekulargewicht des Gemisches der gesättigten Kohlenwasserstoffe war 38·11, was man aus den Ausströmungsgeschwindigkeiten der Kohlenwasserstoffe 11·7, 11·9, 11·7, 11·8, 11·9, im Mittel 11·80, und der Luft 10·2, 10·3, 10·3, 10·3, im Mitel 10·27 Sekunden, berechnen kann.

Mit Berücksichtigung der beiden gefundenen Molekulargewichte sowie der Volumsverminderung bei der Brombehandlung findet man als Molekulargewicht des ungesättigten Kohlenwasserstoffes 41·6 in genügender Annäherung zu dem des Propylens 42·05.

Das Gemisch der gesättigten Kohlenwasserstoffe kann Methan, Äthan, Propan und *n*-Butan enthalten. Falls die Reaktion

$$CH_3 + C_3H_7 = CH_4 + C_3H_6$$

die Hauptursache der Propylenbildung wäre, würde das Molekulargewicht 38·11 auf einen beträchtlichen Gehalt von *n*-Butan hinweisen. Von einer weiteren Untersuchung des Gemisches wurde abgesehen.

Äthylmagnesiumjodid und *n*-Propyljodid.

12 *g* *n*-Propyljodid wurden im einfachen Apparat mit einer aus 2·43 *g* Magnesium und 15·6 *g* Jodäthyl bereiteten und am Wasserbade konzentrierten Lösung auf 90 bis 95° erwärmt. Die Einwirkung, die ziemlich rasch vor sich ging, wurde so lange fortgesetzt, bis 2400 cm^3 bei 19° und 754 *mm* Luftdruck sich gebildet hatten.

Die Brombehandlung ließ von 495 cm^3 Gas 285 cm^3 unabsorbiert zurück, entsprechend einer Volumabnahme 1 : 0·576.

Die Ausströmungszeiten für das entwickelte Gemisch waren 11·3, 11·2, 11·3, 11·3, 11·3, 11·4, 11·3, 11·3, 11·4, im Mittel 11·3, für die Luft 10·2, 10·2, 10·3, 10·2, 10·3, im Mittel 10·24 Sekunden. Daraus findet man das Molekulargewicht 35·16. Für das von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreite Gas wurde das Molekulargewicht 34·81 gefunden, da die Ausströmungszeiten desselben 11·2, 11·2, 11·2, im Mittel 11·2, für Luft 10·2, 10·3, 10·1, 10·2, 10·2, im Mittel 10·2 Sekunden waren.

Aus den Zahlen erhält man als Molekulargewicht des Olefingemisches 35·63. Da in diesem Falle als durch Brom absorbierbare Gase nur Äthylen und Propylen in Betracht kommen, können wir folgende Beziehung aufstellen:

$$28{\cdot}03\,x + 42{\cdot}05\,(100 - x) = 100 \times 35{\cdot}63.$$

Durch Auflösen dieser Gleichung ergibt sich, daß das Olefingemisch aus 45·8 % Äthylen und 54·2 % Propylen besteht.

Die gasförmigen Paraffine enthalten in der Hauptsache Äthan und Propan. Unter dieser Zugrundelegung berechnet sich

aus dem Molekulargewichte 34·81 ein Gemenge von 66 % Äthan und 34 % Propan. *n*-Butan wird sich kaum in merklicher Menge gebildet haben, wie die Einwirkung von Äthylbromid auf Äthylmagnesiumbromid beweist. *n*-Pentan scheint sich auch nur spurenweise gebildet zu haben, denn sonst müßte es trotz seines bei 36° liegenden Siedepunktes von den wegströmenden Gasen größtenteils mitgerissen worden sein und infolge seiner geringen Löslichkeit im Wasser und seines bei 19° schon bedeutenden Dampfdruckes sich im Gase vorfinden, was jedoch an dem ziemlich niedrigen Molekulargewichte nicht bemerkbar ist.

n-Propylmagnesiumjodid und Jodäthyl.

Der zum vorangehenden korrespondierende Versuch liefert wie jener hauptsächlich ein Gemisch von Äthylen, Propylen, Äthan und Propan, nebst Spuren von *n*-Butan und *n*-Pentan.

Das aus 17·1 *g* *n*-Propyljodid und 2·43 *g* Magnesium bereitete und konzentrierte Reaktionsgemisch wurde im einfachen Apparat auf 90 bis 95° erwärmt. In 1½ Stunden hatten sich 2410 cm^3 Gas bei 19° und 752 *mm* entwickelt. Bei einer zunächst vorgenommenen Bromeinwirkung war die Volumkontraktion die gleiche wie im vorangehenden Versuch. Von 470 cm^3 Gas blieben 270 cm^3 zurück. Demnach beträgt die Volumsänderung 1 : 0·575, während vorher 0·576 gefunden wurde.

Die Ausströmungszeiten des unveränderten Gasgemisches war 11·4, 11·6, 11·4, 11·6, 11·4, 11·6, 11·5, 11·4, 11·4, im Mittel 11·48, der Luft 10·3, 10·4, 10·3, 10·4, 10·5, 10·5, im Mittel 10·40 Sekunden. Daraus findet man das Molekulargewicht 35·18. Die Zeiten für die Ausströmung des von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreiten Gemenges betrug 11·7, 11·5, 11·5, 11·5, 11·6, im Mittel 11·56, der Luft 10·5, 10·5, 10·5, im Mittel 10·50 Sekunden. Das daraus berechnete Molekulargewicht beträgt 34·99. Als Molekulargewicht des durch Brom absorptionsfähigen Gases findet man 35·44, was auf ein Gemisch von 47·1 % Äthylen und 52·9 % Propylen deutet.

Diese Zahlen sind innerhalb der Versuchsfehler dieselben, die ich bei dem Äthylmagnesiumjodid *n*-Propyljodidversuch erhielt. Auch dieser Befund spricht dafür, daß die Bildung der Kohlenwasserstoffe eine Reaktion der freien Alkyle sein kann.

Methylmagnesiumjodid und tertiäres Butylbromid.

Es wurden 10·5 *g* tertiäres Butylbromid auf eine aus 2·43 *g* Magnesium und 14·2 *g* Jodmethyl hergestellte Lösung im einfachen Apparat zur Einwirkung gebracht. Schon bei Zimmertemperatur trat recht lebhafte Gasentwicklung ein, die, als sie schließlich nachließ, durch schwaches Erwärmen wieder beschleunigt wurde. Zunächst wurden 1892 cm^3, dann noch 930 cm^3 Gas aufgefangen. Das zuletzt aufgefangene Gemisch hatte nur annähernd dieselbe Zusammensetzung wie die erste Fraktion.

467 cm^3 der letzteren ließen bei der Behandlung mit Brom 350 cm^3 ungebunden zurück, woraus die Volumänderung 1 : 0·750 gefunden werden kann. Das später entwickelte Gas gab bei derselben Einwirkung von 500 cm^3 360 cm^3 Paraffine, d. i. eine Volumsverminderung 1 : 0·720.

Die Effusionszeiten für das unveränderte Gas waren 13·3, 13·4, 13·3, 13·4, 13·4, 13·4, im Mittel 13·37, für Luft im Mittel 10·33 Sekunden. Diese Zahlen geben das Molekulargewicht 48·36. Das mit Brom behandelte Gas brauchte zur Ausströmung 12·9, 13, 13, 13, im Mittel 12·98, dagegen Luft 10·33 Sekunden. Das Molekulargewicht beträgt demnach 45·58.

Aus den erhaltenen Werten ergibt sich als Molekulargewicht des ungesättigten Kohlenwasserstoffes 56·68, in hinreichender Übereinstimmung mit dem des Butylens 56·06. Außerdem können sich Methan, Äthan, Butan, Pentan und Hexamethyläthan gebildet haben. Letzteres dürfte wegen seines hohen Siedepunktes (107°) kaum in merklicher Menge im Gasgemisch enthalten sein. Unter der Voraussetzung, daß das Butylen seine Entstehung in der Hauptsache der Reaktion

$$CH_3 + C_4H_9 = CH_4 + C_4H_8$$

verdankt, könnten in den 467 cm^3 des Gemisches außer 117 cm^3 Butylen noch 117 cm^3 Methan sein, wodurch das Molekulargewicht der restlichen 233 cm^3 60·42 wäre. Da sich wahrscheinlich noch größere Mengen Äthan und Hexamethyläthan gebildet haben, deutet das hohe Molekulargewicht auf beträchtliche Mengen Tetramethylmethan hin.

Von den erhaltenen 2822 cm^3 Gas sind Butylen 734 cm^3 bei 19° und 751 *mm* oder 664 cm^3 bei 0° und 760 *mm* = 1·662 *g*. Die Ausbeute an Butylen beträgt demnach, da die theoretische

4·295 *g* ist, 38·7 %; da die Einwirkung des tertiären Butylbromids auf Methylmagnesiumjodid eine vollständige war, spricht die gebildete Butylenmenge dafür, daß außerdem größere Mengen Tetramethylmethan und Hexamethyläthan entstanden sein müssen.

Isoamylmagnesiumbromid und Isoamylbromid.

Eine aus 2·43 *g* Magnesium und 15·1 *g* Isoamylbromid bereitete Lösung wurde konzentriert und dann mit 15 *g* Isoamylbromid 10 Stunden am Rückflußkühler auf 100° erwärmt. Es entwich hierbei ein Gas, welches einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, vielleicht Trimethyläthylen, enthielt, da es eine Lösung von Brom in Chloroform entfärbte. Beim Aufarbeiten wurde außer einem Vorlauf bis 120° 1·6 *g* bei 120 bis 140°, 1·3 *g* bei 150 bis 162° und eine kleine Menge eines noch höher siedenden Körpers erhalten. Der Vorlauf enthielt Äther und Amylen, das infolge seines ähnlichen Siedepunktes vom Äther wohl nicht getrennt, dessen Anwesenheit aber durch die Fähigkeit, größere Mengen Brom rasch aufzunehmen, leicht nachgewiesen werden konnte. Die Fraktion 120 bis 140° enthielt wesentlich unreines Isoamylbromid, was durch eine Verseifung mit alkoholischer Kalilauge leicht erkannt wurde. Die Fraktion 152 bis 162° ist unreines Diisoamyl in einer Ausbeute von 9 % der berechneten Menge. Der Siedepunkt des auf anderem Wege hergestellten Diisoamyls liegt bei 159·5° und 751·9 *mm*.[1] Da sonst keine Produkte in größerer Menge aufgefunden wurden, verläuft die Reaktion zum größeren Teil unter Bildung von Trimethyläthylen und Pentan und nur zum kleineren unter Verkettung zu Diisoamyl.

Diäthylcarbinolmagnesiumbromid und Diäthylcarbinolbromid.

Diäthylcarbinolbromid wurde aus Diäthylcarbinoljodid nach dem Verfahren von R. Meyer[2] als eine bei 117 bis 119° und 755 *mm* siedende Flüssigkeit erhalten.

---

[1] Brazier, Großler, Annalen der Chem. und Pharm. *75*, 265 (1850).

[2] R. Meyer, Journ. f. pr. Chemie (2) *34*, 105 (1886).

Bei der Verseifung mit 0·1014 *n*-KOH verbrauchten

0·2492 *g* Substanz 16·1 *cm*³ 0·1014 *n*-KOH, was auf einen Gehalt von 52·38 % Br schließen läßt. Ber. für $(C_2H_5)_2CHBr = C_5H_{11}Br$ 52·94 % Br.

1·13 *g* Magnesium wurden in wenig Äther allmählich mit 7 *g* γ-Brompentan versetzt und dann noch soviel hinzugefügt, bis völlige Lösung des Magnesiums eingetreten war. Hierauf wurde der von zu verbrauchenden 14 *g* γ-Brompentan fehlende Rest dazugegeben und, nachdem ein Teil des Äthers bei 80° abdestilliert worden war, 7 Stunden am Rückflußkühler bei 100° erhitzt. Beim Verarbeiten des Reaktionsgemisches wurde neben Vorläufen 2 *g* bei 149 bis 155° siedendes unreines Dekan erhalten. Die Ausbeute an *s*-Tetraäthyläthan beträgt 14 %.

n-Propylmagnesiumbromid und tertiäres Amylchlorid.

Zu einer aus 3·6 *g* Magnesium und 18·5 *g* *n*-Propylbromid bereiteten Lösung wurden 12 *g* tertiäres Amylchorid auf einmal hinzugegeben. Das Gemisch reagierte so lebhaft, daß trotz raschen Kühlens die Reaktion immer energischer wurde und schließlich das Ganze explodierte. Beim zweitenmale wurde *n*-Propylmagnesiumbromid in derselben Menge hergestellt und nun 12 *g* tertiäres Amylbromid in kleinen Portionen hinzugefügt, derart, daß vor jedem Hinzugeben das Ende der Einwirkung abgewartet wurde. Nach 3stündigem Erhitzen am Rückflußkühler wurde aufgearbeitet und außer einem niedrig siedenden Vorlauf 1·5 *g* bei 105 bis 111° und 0·5 *g* bei 150 bis 156° erhalten. Der bei 105 bis 111° siedende Körper ist halogenfrei und nach einer Molekulargewichtsbestimmung das noch unbekannte Dimethyläthylpropylmethan in einer Ausbeute von 15 %.

0·3145 *g* gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in 18 *g* Benzol 0·785° Depression. Gef. Molekulargewicht 111, ber. für C_8H_{18} 114.

Die bei 150 bis 156° siedende Fraktion dürfte wohl ein Dekan, und zwar das noch unbekannte *s*-Bisdimethyläthyläthan sein.

Die sonst bei der Reaktion möglicherweise entstehenden Kohlenwasserstoffe, Propan, Propylen, 1-Methyl-, 2-Dimethyläthylen und 2-Methylbutan, sind entweder Gase oder niedrig siedende Flüssigkeiten, die nicht bestimmt wurden.

Methylmagnesiumjodid und sekundäres Oktyljodid.

Eine konzentrierte, aus 2·43 *g* Magnesium und 14·2 *g* Jodmethyl bereitete Lösung gab im einfachen Apparat mit 11·25 *g* sekundärem Oktyljodid nach 13stündigem Erhitzen auf 100 bis 110° 668 cm^3 Gas bei 18° und 753 *mm* Luftdruck. Nach dieser Zeit war die Umsetzung eine vollständige. Das gebildete Gas war fast frei von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, da bei der Bromeinwirkung von 490 cm^3 480 unverändert zurückgeblieben waren. Das Gas konnte daher nur aus Äthan und Methan bestehen, deren Mengen durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Ausströmungsmethode leicht festgestellt werden konnten.

Die Effusionszeiten der Kohlenwasserstoffe betrugen 8·4, 8·4, 8·2, 8·4, 8·3, 8·5, 8·4, im Mittel 8·37, der Luft 10·4, 10·5, 10·4, 10·4, im Mittel 10·43 Sekunden. Das daraus berechnete Molekulargewicht entspricht einem Gemisch von 81·7% Methan und 18·3% Äthan.

546 cm^3 feuchtes Methan bei 18° und 753 *mm* sind 498 cm^3 bei 0° und 760 *mm*. Die gefundene Methanmenge beträgt, da theoretisch 0·751 *g* oder 1045 cm^3 bei 0° und 760 *mm* gefunden werden sollten, 47·4%, falls die Reaktion

$$CH_3 + C_8H_{17} = CH_4 + C_8H_{16}$$

allein stattfinden würde. 21·2% der berechneten Menge hatten sich Äthan entwickelt.

Daraus berechnet sich das gebildete 2-Methyloktan zu 31·4%. Von einer Aufarbeitung des flüssigen Reaktionsgemisches wurde wegen der ähnlichen Siedepunkte der gebildeten Körper abgesehen.

Äthylmagnesiumbromid und sekundäres Oktylbromid.

4·7 *g* sekundäres Oktylbromid entwickelten bei Erhitzen auf 100 bis 105° mit einer konzentrierten Lösung von 1·2 *g* Magnesium und 5·5 *g* Bromäthyl im einfachen Apparat nach

einigen Stunden 550 cm^3 Gas bei 18° und 751 *mm* Luftdruck. Beim weiteren Erhitzen nahm die Gasmenge nicht mehr zu, so daß die Umsetzung wohl eine vollständige war.

Von 430 cm^3 Gas blieben bei der Brombehandlung 250 cm^3 zurück, was einer Volumverminderung 1 : 0·581 entspricht.

Die Ausströmungszeiten des von den Olefinen befreiten Gases waren 10·6, 10·5, 10·5, im Mittel 10·53, während für Luft im Mittel 10·34 Sekunden gefunden wurde. Daraus findet man das Molekulargewicht 29·94, in sehr guter Übereinstimmung mit dem des Äthans 30·05.

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff ist nach ähnlichen Versuchen Äthylen.

Von den 550 cm^3 Gas sind demnach 320 cm^3 Äthan und 230 cm^3 Äthylen bei 18° und 751 *mm* Luftdruck. Die Ausbeute an Äthan beträgt demnach 0·3933 *g* oder 293·5 cm^3 bei 0° und 760 *mm*, d. i. 53·8 % der berechneten Menge, die gefundene Äthylenmenge, 209 cm^3 bei 0° und 760 *mm* oder 0·2615 *g*, ist 38·3 % der berechneten. Aus den erhaltenen Resultaten kann man schließen, daß 7·9 % 2-Äthyloktan sich gebildet haben. Von einer Aufarbeitung wurde abgesehen.

Eine Ergänzung zum vorstehenden Versuche ist der folgende, wo die flüssigen Reaktionsprodukte berücksichtigt wurden.

Eine aus 3·65 *g* Magnesium und 16·2 *g* Bromäthyl bereitete Lösung wurde konzentriert und mit 20·1 *g* sekundärem Oktylbromid mit Rückflußkühler erwärmt. Als eine heftige Reaktion eintrat, wurde gut gekühlt und erst nach Ablauf derselben 3½ Stunden am Wasserbade erwärmt.

Beim Aufarbeiten wurde nebst einem Vorlauf 4·6 *g* bei 120 bis 130°, 1 *g* bei 130 bis 160° und außer einer kleinen Zwischenfraktion 4·3 *g* von 265 bis 272° erhalten. Die Fraktion 120 bis 130° ist ein Gemisch von *n*-Oktan und Oktylen nach den Siedepunkten und dem Resultat einer Brombehandlung zu schließen.

2·16 *g* addierten 10·4 cm^3 einer Lösung von Brom in Chloroform, wovon 1 cm^3 0·16 *g* Brom enthielt.

Daraus findet man einen Gehalt von 53·9% Oktylen, d. i. von 4·6 *g* 2·479 *g* Oktylen.

Unter der Annahme, daß aus dem Radikal Oktyl sich nur Oktylen bildet, entspricht das einer Ausbeute von 21·2%.

Die Fraktion 130 bis 160° gab bei nochmaligem Destillieren 0·6 *g* bei 130 bis 150° und 0·3 *g* bei 150 bis 160°. Der letztere Teil dürfte 2-Äthyloktan sein in einer Ausbeute von 2% der berechneten.

Die bei 265 bis 272° siedende Flüssigkeit wurde nochmals destilliert, wobei der größte Teil bei 268 bis 270° überging. Dieser Körper ist identisch mit dem von Alechin[1] erhaltenen Hexadekan, dem Diisooktyl, mit dem Siedepunkt 267·5 bis 269·5°. Dies wurde durch eine nach der Siedemethode in Benzol ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung bestätigt.

0·1508 *g* gaben in 13·1 *g* Benzol 0·134° Siedepunkterhöhung. Gef. Molekulargewicht 229, ber. für $C_{16}H_{34}$ 226.

36·5% des Oktyls hat sich zu Diisooktyl verbunden.

n-Propylmagnesiumbromid und sekundäres Oktylbromid.

20 *g* sekundäres Oktylbromid wurden mit einer aus 3·5 *g* Magnesium und 18 *g* *n*-Propylbromid bereiteten Lösung am Wasserbade erhitzt, wobei schon nach kurzer Zeit eine heftige Umsetzung eintrat. Durch einstündiges Erhitzen auf 100° wurde die Reaktion zu Ende geführt. Beim Verarbeiten des Reaktionsgemisches destillierten 4·7 *g* bei 120 bis 150°, 0·6 *g* bei 150 bis 260°, 3·4 *g* bei 260 bis 275° nebst einer kleinen Menge einer höher siedenden Fraktion.

Das bei 120 bis 150° siedende Gemisch wurde redestilliert, wobei der größte Teil bei 122 bis 130° überging. Nach dem Siedepunkt und der Fähigkeit, Brom zu addieren, ist es als ein Gemisch von *n*-Oktan und Oktylen anzusprechen.

2·12 *g* addierten 8·4 *cm*³ einer Lösung von Brom in Chloroform, die in 1 *cm*³ 0·16 *g* Brom enthielt. 44·4% vom erhaltenen Oktan-Otkylengemenge sind Olefin.

---

[1] Alechin, Journ. der russ. physik.-chem. Ges., *15*, 175 (1883).

Die bei 263 bis 272° siedende Flüssigkeit ist Diisooktyl, wie die Siedepunktübereinstimmung und eine Molekulargewichtsbestimmung leicht bewies.

0·2413 *g* Substanz gaben im Beckmann'schen Siedeapparat mit 13·1 *g* Benzol 0·221° Siedepunkterhöhung. Das zu 223 gefundene Molekulargewicht ist in guter Übereinstimmung mit dem für $C_{16}H_{34}$ berechneten 226.

Die Ausbeute an Oktan beträgt 2·613 *g* = 22·1 %, an Oktylen 2·087 *g* = 18 % und an Hexadekan 3·4 *g* = 29 % der berechneten Menge. Der Rest ging an Zwischenfraktionen und an den Rückstand verloren. Die Vereinigung des *n*-Propyl- und des Oktylrestes zu Undekan war in nicht merklichem Maße eingetreten.

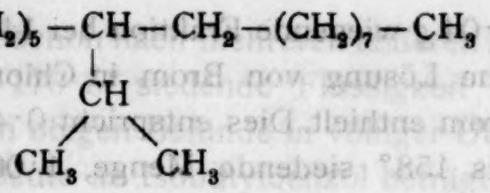
Sekundäres Propylmagnesiumchlorid und sekundäres Oktylbromid.

Die aus 2·43 *g* Magnesium und 10 *g* Isopropylchlorid bereitete Lösung wurde am Wasserbade vom größten Teil des Äthers befreit, hierauf 12·2 *g* sekundäres Oktylbromid hinzugefügt und 5 Stunden am Wasserbade erhitzt. Beim Destillieren wurden 3·66 *g* bei 118 bis 140° und 1·52 *g* bei 140 bis 230° erhalten. Dann wurde im Vakuum fraktioniert. Bei 140 bis 150° und 10 *mm* ging 1 *g* Hexadekan (Diisooktyl) und 0·55 *g* einer bei 175 bis 185° siedenden Flüssigkeit über.

Die erste Fraktion wurde nochmals destilliert und 3·06 *g* bei 118 bis 128° aufgefangen. Dies ist ein Gemenge von *n*-Oktan und Oktylen.

3·06 *g* verbrauchten 16·2 cm^3 einer Lösung von Brom in Chloroform (1 cm^3 = 0·116 *g* Brom), woraus sich 43·1 % der untersuchten Menge als Oktylen berechnen.

Die zweite Fraktion gab bei nochmaligem Destillieren 0·32 *g* bei 170 bis 180°, dem vermutlichen Siedepunkt des noch nicht dargestellten 2-, 3-Dimethylnonans. Die im Vakuum bei 140 bis 150° und 10 *mm* siedende Flüssigkeit ging bei gewöhnlichem Luftdruck bei 265 bis 270° über, wodurch sie hinreichend als Diisooktyl charakterisiert ist. Die im Vakuum bei 175 bis 185° siedende Flüssigkeit dürfte ein Nonadekan, und zwar vielleicht



das nach der Gleichung

$$C_8H_{16} + C_8H_{17} + C_3H_7 = C_{19}H_{40}$$

entstanden sein könnte. Wenigstens wiesen Siedepunkt und Molekulargewicht auf einen solchen Körper hin.

0·192 *g* gaben im Beckmann'schen Siedeapparat in 13·1 *g* Benzol 0·147° Siedepunkterhöhung, woraus sich ein Molekulargewicht 266 berechnet. Das Molekulargewicht von $C_{19}H_{40}$ ist 268.

Bei dieser Einwirkung wurden 18·6% Oktylen, 24·1% Oktan, 3% 2-, 3-Dimethylnonan und 14% der berechneten Menge Diisooktyl erhalten.

Methylmagnesiumjodid und Cetyljodid.

8·81 *g* Cetyljodid wurde mit einer aus 1·2 *g* Magnesium und 7·1 *g* Jodmethyl bereiteten und konzentrierten Lösung 12 Stunden auf 100 bis 120° im einfachen Apparat erhitzt. Dabei entwickelten sich 170 *cm*³ bei 19° und 750 *mm* eines durch Brom kaum angreifbaren Gases. Die Ausströmungszeiten waren für das Gas im Mittel 9·9, für Luft 10·33 Sekunden. Aus dem zu 26·52 gefundenen Molekulargewicht läßt sich das Gas als ein Gemisch von 25·2% Methan und 74·8% Äthan berechnen.

Das im Reaktionsgefäß zurückbleibende, beim Abkühlen erstarrende Gemisch wurde vorsichtig mit Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt, das oben schwimmende Öl mit Äther aufgenommen und getrocknet. Bei der Vakuumdestillation gingen 2·04 *g* bei 10 *mm* und 147 bis 153° und 1·06 *g* bei 10 *mm* und 153 bis 158° über. Im Kölbchen blieb noch eine höher siedende Fraktion zurück, aus der durch Umlösen aus einem Äthylalkohol-Äthergemisch bei 70° schmelzendes Dotriakontan[1] erhalten wurde.

[1] Krafft, Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, 2219 (1886).

Die 2·04 *g* wiegende Fraktion bei 147 bis 153° absorbierte 3·2 *cm*³ eine Lösung von Brom in Chloroform, wovon 1 *cm*³ 0·105 *g* Brom enthielt. Dies entspricht 0·47 *g* Hexadekylen. Die bei 153 bis 158° siedende Menge, 1·06 *g*, brauchte 1·2 *cm*³ derselben Bromlösung zur Absättigung der Doppelbindungen, entsprechend 0·176 *g* Hexadekylen.

Die mit Brom behandelten Fraktionen wurden vereinigt und nochmals destilliert, wobei 0·92 *g* bei 150 bis 158° und 10 *mm* und 1·56 *g* bei 158 bis 163° und 10 *mm* übergingen. Letzteres kann als nahezu reines *n*-Heptadekan angesehen werden, was sich sowohl aus dem Siedepunkte, den Krafft und Wieland für 15 *mm* zu 170° bestimmten, als auch aus der Menge der entwickelten Gase und einer Molekulargewichtsbestimmung ergibt.

0·1948 *g* gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in 13·1 *g* Benzol 0·169° Siedepunkterhöhung. Dem entspricht ein Molekulargewicht 235, während sich für $C_{17}H_{36}$ 240 berechnet.

170 *cm*³ feuchtes Gas bei 19° und 750 *mm* sind 153·4 *cm*³ bei 0° und 760 *mm*, davon bestehen 38·3 *cm*³ aus Methan und 115·1 *cm*³ aus Äthan. 38·3 *cm*³ Methan sind 0·0275 *g*, d. i. 6·9% der berechneten Ausbeute und entsprechen 0·385 *g* Hexadekylen. Demnach dürfte sich ein Teil des gefundenen Hexadekylens aus den Hexadekyl neben Hexadekan gebildet haben. 115·1 *cm*³ Äthan bei 0° und 760 *mm* sind 0·1543 *g* oder 41·1% der berechneten Menge. Aus den entwickelten Gasen berechnet sich, falls nicht Nebenreaktionen eingetreten sind, eine Ausbeute von 52% Heptadekan. Tatsächlich wurden 26% gefunden, was sowohl durch Verluste bei den Destillationen als auch durch Erniedrigung des Siedepunktes durch nur wenig niedriger siedendes Hexadekan seine Erklärung findet.

Phenylmagnesiumbromid und Isobutylbromid.

Phenylmagnesiumbromid, das aus 2·43 *g* Magnesium und 15·7 *g* Brombenzol hergestellt und am Wasserbade konzentriert worden war, wurde mit 13·7 *g* Isobutylbromid 30 Stunden auf 100° erwärmt. Beim Aufarbeiten wurde außer einer aus Benzol bestehenden und bei 78 bis 84° siedenden Fraktion 2·7 *g* bei 168 bis 171° und 755 *mm* siedendes Isobutylbenzol gewonnen.

Das Isobutylbenzol ist schon nach mehreren anderen Methoden[1] als eine bei 170 bis 170·5° siedende Flüssigkeit hergestellt worden, was mit dem obigen Befunde in völliger Übereinstimmung steht. Die Ausbeute an Isobutylbenzol beträgt 20% der berechneten Menge. Der im Kölbchen zurückbleibende höher siedende Körper wog 1·6 *g* und erstarrte zum größten Teil zu einem bei 70° schmelzenden Produkt, das sich als Diphenyl erwies. Der Schmelzpunkt eines Gemisches dieses Körpers mit einem nach einer bekannten Methode hergestellten und bei 70° schmelzenden Diphenyl lag bei 70°, wodurch die Identität sichergestellt erscheint.

In einer viel Äther enthaltenden Lösung fand bei sonst gleichen Mengenverhältnissen die Umsetzung nur sehr langsam statt, wohl deshalb, weil die Einwirkungstemperatur dadurch eine bedeutend niedrigere geworden war.

Eine aus 15·7 *g* Brombenzol und 2·43 *g* Magnesium in 50 cm^3 absolutem Äther hergestellte Lösung wurde mit 13·7 *g* Isobutylbromid 2 Tage am Rückflußkühler bei 100° gekocht und dann noch 12 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Eine Schichtenbildung, wie man sie bei anderen Einwirkungen infolge Entstehung von Magnesiumhaloiden öfters bemerkt, war nicht zu konstatieren. Beim Aufarbeiten wurden fast 10 *g* bei 88 bis 94° siedendes Isobutylbromid unverändert zurückerhalten. Unter allmählichem Steigen des Thermometers gingen noch einige Tropfen über, ohne jedoch bei 169°, dem Siedepunkt des Isobutylbenzols, einige Zeit anzuhalten. Im Kölbchen war ein wenig bei 71° schmelzendes Diphenyl zurückgeblieben.

Phenylmagnesiumbromid und tertiäres Butylbromid.

13·7 *g* tertiäres Butylbromid wurde mit einer aus 2·43 *g* Magnesium und 15·1 *g* Brombenzol in 35 cm^3 Äther bereiteten Lösung 2 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei entwich ein Gas, welches eine Lösung von Brom in Chloroform rasch entfärbte,

[1] Leeds, Ber. der Deutschen chem. Ges., *3*, 779 (1870); Köhler und Aronheim, ebenda, *8*, 509 (1875); Wreden und Znatowicz, ebenda, *9*, 1606 (1876).

demnach in der Hauptsache Butylen, und zwar 1-, 1-Dimethyläthylen enthalten dürfte. Das Reaktionsprodukt gab beim Aufarbeiten 4·4 *g* bei 165 bis 167° und 750 *mm* siedendes tertiäres Butylbenzol, das auch schon von Schramm[1] und Gossin[2] hergestellt wurde. Die Ausbeute an tertiärem Butylbenzol beträgt 33 %. Außerdem wurde noch etwas bei 71° schmelzendes Diphenyl erhalten.

Phenylmagnesiumbromid und γ-Brompentan.

Eine vom größten Teil des Äthers befreite Lösung von 1·22 *g* Magnesium und 7·9 *g* Brombenzol wurde mit 7·6 *g* γ-Brompentan 24 Stunden auf 100° erwärmt. Beim Verarbeiten wurde außer einem niedrig siedenden Vorlauf 1·1 *g* bei 150 bis 183°, 3·8 *g* bei 183 bis 193° nebst wenig im Kölbchen verbleibenden Diphenyl erhalten. Das bei 150 bis 180° siedende Produkt ist wahrscheinlich ein Gemisch von einem Dekan mit γ-Phenylpentan. Die bei 182 bis 193° siedende Flüssigkeit ging bei nochmaligem Fraktionieren zum größten Teil bei 186 bis 188° und 756 *mm* über, in Übereinstimmung mit dem von Aug. Klages[3] für γ-Phenylpentan gefundenen Siedepunkt.

0·1421 *g* gaben bei der Verbrennung 0·4622 *g* CO_2 und 0·1435 *g* H_2O.
Gef. C 88·71, H 11·30 %. Ber. für $C_{11}H_{16}$ C 89·11, H 10·89 %.

Dadurch ist die Identität dieses Körpers mit γ-Phenylpentan, das in einer Ausbeute von 51 % erhalten wurde, völlig sichergestellt.

Phenylmagnesiumjodid und γ-Jodpentan.

Eine von Äther möglichst befreite Lösung von 2·43 *g* Magnesium und 20·4 *g* Jodbenzol wurde mit 20 *g* γ-Jodpentan 48 Stunden am Rückflußkühler auf 100° erhitzt und beim Aufarbeiten folgende Fraktionen erhalten: 2·9 *g* bei 70 bis 90°, das nach Geruch und Siedepunkt hauptsächlich Benzol war, 3·1 *g* bei 90

[1] Schramm, Monatshefte für Chemie, *9*, 615 (1888).

[2] Gossin, Bull. de la soc. chim. de Paris, *41*, 446 (1884).

[3] Aug. Klages, Ber. der Deutsch. chem. Ges., *36*, 3693 (1903); vgl. dagegen Dafert, Monatshefte für Chemie, *4*, 153 (1883).

bis 145°, 6·5 *g* bei 145 bis 148°, 2·5 *g* bei 158 bis 183°, 0·8 *g* von 183 bis 195° und 2·9 *g* Diphenyl vom Schmelzpunkte 70°. Die Einwirkung verlief in diesem Falle ganz anders als im vorangehenden. Es wurden beträchtliche Mengen Benzol, Dekan und Diphenyl, doch nur wenig γ-Phenylpentan erhalten. Die Ausbeute an letzterem Körper beträgt 5·4 % der berechneten.

Phenylmagnesiumbromid und Brombenzol.

Aus 15·7 *g* Brombenzol und 2·43 *g* Magnesium wurde in Äther eine Lösung bereitet und am Wasserbade möglichst konzentriert. Nun wurde mit 15·7 *g* Brombenzol zunächst 24 Stunden am Wasserbade erwärmt, ohne daß eine wesentliche Einwirkung durch ausgeschiedenes Magnesiumbromid erkennbar gewesen wäre. Deshalb wurde die Einwirkungstemperatur zuerst auf 140° und dann allmählich auf 170° gesteigert und im ganzen 10 Stunden erhitzt. Nun wurde nach vorsichtigem Zersetzen mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. 13 *g* gingen nebst einem Vorlauf bei 150 bis 155° über, waren also unverändertes Brombenzol. 2 *g* destillierten bei 240 bis 250° und erstarrten. Der Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 70 bis 71°. Dieselbe Substanz schmolz mit bei 70° schmelzendem nach einer bekannten Methode hergestelltem Diphenyl gemischt bei 70°. Die Ausbeute an Diphenyl war nur 13 %, doch ist zu erwarten, daß sie bei längerer Einwirkung noch steigen würde.

Methylmagnesiumjodid und Benzylchlorid.

Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzylchlorid wurde schon von Houben[1], der nur Äthylbenzol erhielt, studiert. Ich wiederholte sie und fand außer einer 12 % besseren Ausbeute noch zwei Nebenprodukte, Dibenzyl und 1, 2, 3-Triphenylpropan.

4·9 *g* Magnesium wurden in absolutem Äther mittels 29 *g* Jodmethyl in Lösung gebracht und hierauf am Wasserbade möglichst vom Äther befreit. Nun wurde mit einem gut wirken-

[1] Houben, Ber. der Deutschen chem. Ges., *36*, 3083 (1903).

den Rückflußkühler verbunden und allmählich 25·1 *g* Benzylchlorid hinzugefügt. Jeder einfallende Tropfen erzeugte eine heftige Reaktion. Nachdem alles eingetragen worden war, wurde 5 Stunden am Wasserbad erhitzt und schließlich noch in Verbindung mit dem Rückflußkühler mit Wasser vorsichtig zersetzt. Bei der Aufarbeitung wurden außer niedrig siedenden Vorläufen 3·9 *g* bei 134 bis 137°, 4·4 *g* bei 137 bis 180° und 6·6 *g* bei 275 bis 285° erhalten. Ein höher siedendes Produkt wurde im Vakuum destilliert, wobei es bei 10 *mm* und 210 bis 235 als Öl überging. Etwas einer harzigen Masse blieb noch im Kölbchen zurück.

Die bei 134 bis 137° siedende Flüssigkeit ist nach Darstellung und Siedepunkt Äthylbenzol. Die Fraktion 137 bis 180 ging nach nochmaligem Destillieren fast völlig bei 135 bis 136° über, weil die Dämpfe vorher infolge der Anwesenheit höher siedender Stoffe überhitzt waren. Die Ausbeute an Äthylbenzol war im ganzen 7·7 *g*, d. i. 37 % der theoretischen Menge.

Die bei 275 bis 285° siedende Substanz erstarrte und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 50°. Mit bei 50° schmelzendem Dibenzyl gemischt, erhielt ich keine Depression, wodurch die Identität festgelegt ist. Die Ausbeute an Dibenzyl war 24 %.

Das im Vakuum siedende Gemisch wurde nochmals destilliert, wobei der größte Teil bei 10 *mm* und 225 bis 230° überging. Nach einer Molekulargewichtsbestimmung und einer Verbrennung liegt Triphenylpropan vor, das mit Berücksichtigung seiner Entstehungsweise

$$C_6H_5-CH< + 2C_6H_5CH_2- = C_6H_5CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_6H_5$$

nur 1, 2, 3-Triphenylpropan sein dürfte.

0·1302 *g* gaben bei der Verbrennung 0·4395 *g* CO_2 und 0·0882 *g* H_2O. Gef. C 92·06, H 7·58 %. Ber. für $C_{21}H_{20}$ C 92·59, H 7·41 %.

0·2674 *g* Substanz gaben im Beckmann'schen Siedeapparat mit 17·4 *g* Benzol 0·144° Siedepunkterhöhung. Daraus findet man ein Molekulargewicht 285, während sich für $C_{21}H_{20}$ 272 berechnet.

Es ist eine ölige Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, was mit den Angaben von Mercklin[1] und P. Cohn,[2] die 1, 2, 3-Triphenylpropan auf anderem Wege erhielten, in Übereinstimmung steht.

Wird bei sonst gleicher Anordnung der Äther nicht abdestilliert, so findet die Umsetzung unter Bildung von Magnesiumchlorid und Bromid nur langsam statt. Dabei konnte immer der durchdringende Geruch von Benzyljodid wahrgenommen werden und auch bei der Aufarbeitung wurden größere Mengen von Benzyljodid erhalten. Letzteres hat seine Entstehung wohl der Reaktion

$$CH_3MgJ + C_6H_5CH_2Cl = CH_3MgCl + C_6H_5CH_2J$$

zu verdanken. Die Ausbeute an Äthylbenzol nach sechsstündigem Kochen einer Lösung von 4·8 *g* Magnesium und 30 *g* Jodmethyl in 80 *cm*³ Äther und 25 *g* Benzylchlorid war nur 0·23 *g*, d. i. 1·2 % der berechneten Menge.

Äthylmagnesiumbromid und Benzylchlorid.

Zu einem aus 4·86 *g* Magnesium und 22 *g* Bromäthyl bereiteten und am Wasserbade konzentrierten Äthylmagnesiumbromid wurden 19 *g* Benzylchlorid in kleinen Portionen hinzugegeben, wobei die Flüssigkeit infolge der lebhaften Reaktion öfters den unteren Teil des gut wirkenden Kühlers erfüllte. Nach Beendigung der ersten heftigen Einwirkung wurde 3 Stunden auf 100° erhitzt und dann vorsichtig mit Wasser zersetzt. Beim Aufarbeiten erhielt ich außer einem Vorlauf eine Fraktion bei 140 bis 200°, ein Destillat von 270 bis 310° und einen höher siedenden Rest. Die bei 140 bis 200° siedende Flüssigkeit wurde nochmals destilliert, wobei 5·4 *g* bei 156 bis 159°, dem Siedepunkt des *n*-Propylbenzols, übergingen. Die Ausbeute beträgt demnach 30 % der berechneten. Der bei 270 bis 310° siedende Körper wurde im Vakuum fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei 10 *mm* und 135° überging; ein kleiner Teil destillierte außer einer Zwischenfraktion bei 10 *mm* und 149 bis 151° als ein

[1] Mercklin, Ber. der Deutsch. chem. Ges., *18*, 2935 (1885).

[2] P. Cohn, Chem. Zentr., 1898, II, 284.

nicht erstarrendes Öl. Die bei 135° und 10 *mm* siedende Substanz wurde fest und schmolz nach einmaligem Umlösen aus wenig Äthylalkohol bei 50 bis 51°, gab, mit bei 50° schmelzendem Dibenzyl gemischt, keine Depression, wodurch die Identität dieser Stoffe nachgewiesen ist. Die bei 10 *mm* und 149 bis 151° siedende Flüssigkeit ist wohl als 1, 2-Diphenylbutan anzusehen, das nach folgender Gleichung

$$C_6H_5CH< + C_2H_5- + C_6H_5CH_2- = C_6H_5-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_6H_5$$

sich bilden konnte. A. Klages und Heilmann,[1] welche diese Verbindung zuerst hergestellt haben, beschreiben sie als eine bei 152° und 11 *mm* siedende Flüssigkeit.

0·1254 *g* gaben bei der Verbrennung 0·4171 *g* CO_2 und 0·0932 *g* H_2O. Gef. C 90·71, H 8·32%. Ber. für $C_{16}H_{18}$ C 91·36, H 8·64%.

0·4108 *g* Substanz gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung im Beckmann'schen Siedeapparat mit 13·1 *g* Benzol 0·402° Siedepunkterhöhung. Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht 208·4, während für $C_{16}H_{18}$ 210 zu erwarten wäre.

Der höher siedende Rest gab beim Destillieren ein wenig bei 225 bis 235° und 10 *mm* siedendes 1, 2, 3-Triphenylpropan nebst höher und unter Zersetzung siedenden Stoffen.

0·3257 *g* gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in 17·4 cm^3 Benzol 0·173° Siedepunkterhöhung, was einem Molekulargewicht 288 entspricht. Für $C_{21}H_{20}$ berechnet sich 272.

Als eine aus 4·5 *g* Magnesium und 21 *g* Bromäthyl in 80 cm^3 Äther bereitete Lösung mit 15 *g* Benzylchlorid 6 Stunden gekocht hatte, waren neben größeren Mengen des beißend riechenden Benzylbromids nur 7·8% *n*-Propylbenzol entstanden.

Äthylmagnesiumjodid und Benzylchlorid.

Eine aus 4·85 *g* Magnesium und 32 *g* Äthyljodid bereitete und am Wasserbade möglichst konzentrierte Lösung wurde mit einem gut wirkenden Rückflußkühler verbunden und 19·7 *g*

[1] A. Klages und Heilmann, Ber. der Deutsch. chem. Ges., *37*, 1454 (1904).

Benzylchlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Nach dreistündigem Erhitzen auf 100° wurde wie im vorangehenden Versuch aufgearbeitet und dabei 2·8 *g*, d. i. 15% *n*-Propylbenzol, 7 *g* rohes Dibenzyl und nebst einem nicht destillierbaren Körper 0·5 *g* bei 225 bis 230° siedendes 1, 2, 3-Triphenylpropan erhalten. Die Ausbeute an *n*-Propylbenzol ist in diesem Falle schon bedeutend schlechter als beim vorangehenden Versuche.

Äthylmagnesiumjodid und Benzyljodid.

Benzyljodid wird am einfachsten durch folgende Änderung des von V. Meyer[1] angegebenen Verfahrens dargestellt.

50 *g* Benzylchlorid wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge fein gepulvertem Kaliumjodid und 250 *cm*³ reinem Azeton 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde mit viel Wasser versetzt, das ausgeschiedene Jod mit etwas schwefliger Säure entfernt und das abgetrennte Benzyljodid im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 93° und 10 *mm* als eine fast farblose Flüssigkeit über, die nach einer Jodbestimmung Benzyljodid ist.

0·5715 *g* Substanz gaben nach der Verseifung 0·6201 *g* AgJ, was 58·65% J entspricht, während sich für C_7H_7J 58·24% J berechnen.

Eine aus 32 *g* C_2H_5J und 4·86 *g* Magnesium bereitete und konzentrierte Lösung wurde in ähnlicher Weise, wie vorher beschrieben ist, mit 37·1 *g* Benzyljodid zur Einwirkung gebracht. Beim Aufarbeiten wurden 2·14 *g* *n*-Propybenzol, d. i. 10·5%, 8 *g* Dibenzyl und 0·8 *g* bei 225 bis 235° und 10 *mm* siedendes 1-, 2-, 3-Triphenylpropan erhalten. Die Ausbeute an *n*-Propylbenzol ist bei diesem Versuche am schlechtesten.

Äthylmagnesiumchlorid und o-Methoxybenzylbromid.

o-Methoxybenzylbromid wurde aus *o*-Methoxybenzylalkohol gewonnen, der leicht aus *o*-Methoxybenzaldehyd zugänglich war.

o-Methoxybenzaldehyd wurde durch Methylieren mit Kalilauge und Dimethylsulfat aus Salicylaldehyd dargestellt. Salicylaldehyd wurde in Wasser suspendiert und abwechselnd entsprechende Mengen Kalilauge und Dimethylsulfat in das Gemisch eingetragen. Ein gut wirkender Rührer sorgte für völlige

[1] V. Mayer, Ber. der Deutsch. chem. Ges., *10*, 311 (1877).

Durchmischung. Als das Dreifache der berechneten Dimethylsulfatmenge eingetragen war, wurde alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Destillieren im Vakuum erhielt man bei 10 *mm* und 112° siedenden o-Methoxybenzaldehyd, der schon von Perkin[1] und Irvine[2] hergestellt worden ist. Durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit und Ausäthern erhält man etwas unveränderten Salicylaldehyd zurück, der einer weiteren Methylierung zugeführt werden kann, so daß die Ausbeuten leicht quantitative werden.

Zur Überführung des *o*-Methoxybenzaldehyds in *o*-Methoxybenzylalkohol löst man den Aldehyd in der dreifachen Menge äthylalkoholischer Kalilauge, die in 1 cm^3 0·25 *g* KOH enthält. Nach 24stündigem Stehen gießt man in die doppelte Menge Wasser und bläst den größten Teil des Äthylalkohols mit Wasserdampf ab. Die ätherische Ausschüttlung gibt bei der Vakuumdestillation bei 8 *mm* und 119° siedenden *o*-Methoxybenzylalkohol[3] in guter Ausbeute. Die Überführung in das Bromid gelingt in quantitativer Ausbeute durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in den mit dem dreifachen Volumen Benzol verdünnten Alkohol. o-Methoxybenzylbromid ist eine nach Rauch und zugleich beißend riechende Flüssigkeit, die bei 10 *mm* und 115° siedet.

0·3025 *g* gaben nach der Verseifung mit alkoholischer KOH 0·2831 *g* AgBr. Gef. Br 39·83%, ber. für C_8H_9OBr Br 39·77%.

Eine aus 1·2 *g* Magnesium und 4 *g* Äthylchlorid in 40 cm^3 absolutem Äther hergestellte Lösung wurde am Wasserbade konzentriert und mit 7 *g* *o*-Methoxybenzylbromid zur Reaktion gebracht. Nach einstündigem Erhitzen am Wasserbade wurde aufgearbeitet und dabei 1 *g* bei 170 bis 175° und außer einer Zwischenfraktion 1·8 *g* bei 206 bis 210° erhalten. Im Kölbchen blieben 1·23 *g* Diorthodimethoxydibenzyl.

Die bei 170 bis 175° siedende Flüssigkeit erwies sich als *o*-Methoxymethylbenzol. Durch Lösen in der doppelten Menge Eisessig und Hinzufügen der gleichen Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·50 wurde ein noch nicht bekanntes Nitroprodukt erhalten, das nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol bei 63° schmolz. Dasselbe Nitroprodukt erhielt ich, als ich *o*-Kresolmethyläther in derselben Weise nitrierte. Beide Substanzen wurden nun gemischt und hierbei der Schmelzpunkt 65° erhalten. Mit Rücksicht auf diesen Befund und den übereinstimmenden Siedepunkt ist der bei 170 bis 175° siedende Körper als *o*-Kresolmethyläther anzusehen.

[1] Perkin, Amer. chem. Journ., *145*, 302.

[2] Irvine, Journ. of the Ch. Soc., *79*, 669.

[3] Pschorr und Buckow, Ber. der Deutsch. chem. Ges., *33*, 165 (1901).

Die bei 207 bis 210° siedende Fraktion ist identisch mit dem von Spica[1] beschriebenen *o*-Methoxy-*n*-propylbenzol vom Siedepunkt 207 bis 209°. Die Ausbeute daran beträgt 34·5%.

0·1190 *g* gaben bei der Verbrennung 0·3464 *g* CO_2 und 0·1007 *g* H_2O. Gef. C 79·39, H 9·45%. Ber. für $C_{10}H_{14}O$ C 79·94, H 9·40%.

Der höher siedende Körper wurde im Vakuum destilliert, wobei er bei 8 *mm* und 189 bis 191° überging und sogleich erstarrte. Aus Methylalkohol erhielt man schöne Krystalle vom Schmelzpunkte 86 bis 87°. Nach einer Verbrennung liegt Diorthodimethoxydibenzyl vor.

0·1333 *g* Substanz gaben 0·3858 *g* CO_2 und 0·0905 *g* H_2O. Gef. C 78·94, H 7·59%. Ber. für $C_{16}H_{18}O_2$ C 79·29, H 7·49%.

Äthylmagnesiumbromid und *o*-Methoxybenzylbromid.

Eine aus 1·1 *g* Magnesium und 5 *g* Äthylbromid bereitete und konzentrierte Lösung gab mit 7 *g* *o*-Methoxybenzylbromid in sonst gleicher Weise bei 13 *mm* 0·6 *g* eines unreinen bei 60 bis 65° siedenden *o*-Kresolmethyläthers und 1·7 *g* bei 84 bis 89° siedenden *o*-Methoxy-*n*-propylbenzol. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt demnach 32·6%. Außerdem wurden 2·03 *g* von bei 86° schmelzendem Diorthodimethoxydibenzyl erhalten.

Äthylmagnesiumjodid und *o*-Methoxybenzylbromid.

In ähnlicher Weise wie bei den zwei vorangehenden Versuchen wurde die Einwirkung von einer aus 7 *g* Jodäthyl und 1·1 *g* Magnesium bereiteten und konzentrierten Lösung auf 7 *g* *o*-Methoxybenzylbromid vorgenommen. Es wurden 0·52 *g* bei 10 *mm* und 60 bis 65° siedender *o*-Kresolmethyläther, 0·51 *g* bei 75 bis 85° siedendes o-Methoxy-*n*-propylbenzol und 2·75 *g* bei 86 bis 87° schmelzendes Diorthodimethoxydibenzyl gewonnen. Die Ausbeute an *o*-Methoxy-*n*-propylbenzol ist in diesem Falle die schlechteste und beträgt nur 9·7%.

[1] Spica, Ber. der Deutschen chem. Ges., *12*, 295 (1879).

Phenylmagnesiumbromid und *o*-Methoxybenzylbromid.

1·24 *g* Magnesium wurde mittels 8 *g* Brombenzol in 30 *cm*³ Äther aufgelöst und hierauf 8·1 *g* *o*-Methoxybenzylbromid hinzugefügt. Nach Ablauf der ziemlich lebhaften Reaktion wurde eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht und dann aufgearbeitet. So erhielt ich außer einem kleinen Vorlauf 4·82 *g* einer bei 154 bis 156° und 10 *mm* siedenden Flüssigkeit und eine höhere inkonstant siedende Fraktion. Die Hauptmenge erwies sich nach einer Verbrennung als das noch unbekannte *o*-Methoxyphenyl, phenylmethan in einer Ausbeute von 60%.

0·1370 *g* gaben 0·4238 *g* CO_2 und 0·0888 *g* H_2O. Gef. C 84·37, H 7·25%. Ber. für $C_{14}H_{14}O$ C 84·80, H 7·12%.

Methylmagnesiumbromid und *m*-Methoxybenzylbromid.

m-Methoxybenzylbromid wurde aus *m*-Methoxybenzylalkohol gewonnen.

Zunächst wurde nach Tiemann[1] aus *m*-Nitrobenzaldehyd *m*-Oxybenzaldehyd dargestellt, der nach einem beim *o*-Methoxybenzaldehyd angegebenen Verfahren in *m*-Methoxybenzaldehyd[2] überführt wurde. Letzterer siedete bei 12 *mm* und 110 bis 111° und wurde in derselben Weise wie *o*-Methoxybenzaldehyd in den Alkohol umgewandelt. *m*-Methoxybenzylalkohol[3] ist eine bei 9 *mm* und 129·5° siedende Flüssigkeit. Aus dem in der dreifachen Menge Benzol gelösten Alkohol wurde durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff *m*-Methoxybenzylbromid als eine bei 13 *mm* und 123·5° siedende, beißend riechende Flüssigkeit erhalten.

0·2011 *g* gaben nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge 0·1876 *g* AgBr. Gef. Br 39·88%, ber. für C_8H_9OBr 39·77%.

5·85 *g* *m*-Methoxybenzylbromid wurden im genauen Apparat mit einer aus 1·25 *g* Magnesium und 6 *g* Brommethyl bereiteten ätherischen Lösung erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Im ganzen hatten sich 240 *cm*³ Gas bei 15° und 752 *mm* entwickelt, das sich, da es von Brom nicht angegriffen wurde, als Äthan erwies. Das Reaktionsgemisch gab

[1] Tiemann, Ber. der Deutschen chem. Ges., *15*, 2045 (1882).

[2] Tiemann, ebendaselbst.

[3] C. Mettler, ebenda, *39*, 2939 (1906).

beim Aufarbeiten 1·35 *g* von bei 10 *mm* und 75 bis 77° siedendem *m*-Methoxyäthylbenzol, das von A. Klages[1] als eine bei 12 *mm* und 77 bis 79° siedende Flüssigkeit beschrieben worden ist. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle an *m*-Methoxyäthylbenzol 34·1%.

Außerdem wurden 1·2 *g* eines bei 195 bis 200° und 10 *mm* siedenden Körpers erhalten, der bei Zimmertemperatur nicht erstarrte. Erst durch Eintauchen in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther erhielt man ein Glas, welches bei langsamem Anwärmen krystallinisch wurde. Durch Umlösen aus wenig Alkohol erhielt ich bei 39 bis 40° schmelzende Krystalle. Diese Verbindung gab bei der Verbrennung schwankende Kohlenstoffwerte und gehört also zu den sogenannten schwer verbrennlichen Substanzen.

I. 0·1355 *g* gaben 0·3546 *g* CO_2 und 0·0928 *g* H_2O.
II. 0·1273 *g* gaben 0·3253 *g* CO_2 und 0·0869 *g* H_2O.
Gef. I. C 71·37, H 7·67%. II. C 69·70, H 7·64%.
Ber. für $C_{16}H_{18}O_2$ C 79·29, H 7·49%.

Erst durch Anwendung der mikroanalytischen Verbrennungsmethode von Pregl, die ich der Güte des Herrn Dr. Bregant verdanke, erhielt man Zahlen, die für den Kohlenstoff gut stimmten.

7·02 *mg* gaben 20·44 *mg* CO_2 und 5·87 *mg* H_2O. Gef. C 79·41, H 9·35%. Ber. für $C_{16}H_{18}O_2$ C 79·29, H 7·49%.

Auch eine Molekulargewichtsbestimmung und eine Methoxylbestimmung lieferten Zahlen, die auf Di-metadimethoxydibenzyl stimmen.

0·2810 *g* gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in 13·1 *g* Benzol 0·221° Siedepunkterhöhung, was einem Molekulargewichte 259 entspricht. Für $C_{16}H_{18}O_2$ berechnet sich 242.

0·1123 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2131 *g* AgJ. Gef. OCH_3 25·06, ber. für $C_{14}H_{12}(OCH_3)_2$ 25·63% OCH_3.

240 cm^3 Äthan bei 15° und 752 *mm* sind 220 cm^3 Äthan bei 0° und 760 *mm* oder 0·2949 *g*, das ist 67·6% der theoretischen Menge, in guter Übereinstimmung mit der zu 34·1% gefundenen Ausbeute an *m*-Methoxyäthylbenzol.

[1] A. Klages, Ber. der Deutschen chem. Ges., *36*, 3593 (1903).

Versuche mit Anisylbromid.

Anisylbromid wurde aus Anisalkohol gewonnen. Stellt man Anisalkohol nach dem Verfahren von Cannizzaro und Bertagnini[1] her, so erhält man stets ein durch Anisaldehyd verunreinigtes Produkt. Ich modifizierte die Methode auf folgende Weise:

Zu 300 *cm*³ Anisaldehyd wurden allmählich 900 *cm*³ einer äthylalkoholischen Kalilauge, wovon 1 *cm*³ 0·25 *g* KOH enthielt, gegeben, nach 24 Stunden mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und mittels Wasserdampf der Alkohol möglichst abgeblasen. Nun wurde die alkalische Lösung ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 132 und 133° und 10 *mm* ging fast alles über. Das Produkt war rein und erstarrte beim Kühlen an der Wasserleitung zu Krystallen, die bei 25° schmolzen, in guter Übereinstimmung mit dem von Cannizzaro und Bertagnini angegebenen Schmelzpunkte. Später wurde von Biedermann[1] der Schmelzpunkt 45° angegeben. Dieser Unterschied beruht wahrscheinlich darauf, daß das von Biedermann über Schwefelsäure aufbewahrte Präparat sich allmählich in Anisyläther, für den ich den Schmelzpunkt 40 bis 41° fand, umgewandelt hatte. Tatsächlich konnte ich beobachten, daß diese Umwandlung eintritt, wie denn überhaupt Anisylalkohol durch verschiedene Stoffe leicht in Anisyläther übergeht. Schüttelt man beispielsweise Anisylalkohol in ätherischer Lösung mit einer wässerigen sauren Natriumsulfitlösung und dunstet dann den Äther ab, so erhält man fast keinen Anisalkohol, dagegen große Mengen eines bei 40 bis 41° schmelzenden Körpers, der sich nach einer Verbrennung als Anisyläther erwies.

0·1125 *g* gaben 0·3058 *g* CO_2 und 0·0707 *g* H_2O. Gef. C 74·13, H 7·03%.
Ber. für $C_{16}H_{18}O_3$ C 74·38, H 7·03%.

Beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in Anisalkohol gelingt es leicht, letzteren von etwa vorhandenem Anisaldehyd zu befreien. Der Anisaldehyd bildet nämlich, wie

---

[1] Cannizzaro und Bertagnini, Ann. d. Pharm., *98*, 189 (1877).

[2] Biedermann, Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, 2376 (1886).

D. Vorländer[1] fand, mit Bromwasserstoff eine additionelle Verbindung, die bei Anwesenheit von überschüssigem Bromwasserstoff so gut wie unlöslich in den meisten Lösungsmitteln ist. Eine derartige Trennung war aber nur bei einem nach Cannizzaro und Bertagnini hergestellten *p*-Methoxybenzylalkohol nötig.

Zur Herstellung des *p*-Methoxybenzylbromids wurden in 40 *g* Anisalkohol, der mit 80 *cm*³ Benzol verdünnt war, trockener Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Zuerst wurde der Bromwasserstoff nur gelöst bis nach einiger Zeit plötzlich unter Erwärmung Wasserabscheidung eintrat.

Eine stärkere Erwärmung wurde durch Eintauchen in kaltes Wasser gemäßigt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Benzol von dem abgeschiedenen wässerigen Bromwasserstoff getrennt und im Vakuum vom überschüssigen Benzol befreit. Bei der Destillation ging fast alles bei 12 *mm* und 126° über. Es bildet eine farblose, an der Luft sich bald grünlich oder bräunlich färbende Flüssigkeit, die infolge teilweiser Bromwasserstoffabspaltung raucht. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich und geht in ein in organischen Solventien schwer lösliches Harz über. Das Brom im *p*-Methoxybenzylbromid ist außerordentlich reaktionsfähig. Beim Schütteln mit ein Zehntel-*n* wässeriger Kalilauge kann es direkt titriert werden.

I. 0·2034 *g* verbraucht beim Schütteln mit 0·102 normaler KOH in einer Schüttelflasche und Zurücktitrieren 9·9 *cm*³ 0·102 normaler KOH.

II. 0·3204 *g* gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0·2985 *g* AgBr.

Gef. Br I. 39·70, II. 39·64%. Ber. für C_8H_9OBr Br 39·77%.

Beim Erhitzen auf 130 bis 140° spaltet es nach einiger Zeit HBr ab und geht in ein durchscheinendes bräunliches Harz über.

Versuche, die darauf hinzielten, *p*-Methoxybenzylchlorid und -jodid zu erhalten, schlugen fehl. Die auf ähnliche Weise wie das Bromid erhaltenen rohen Chloride und Jodide spalteten beim Destillieren im Vakuum sogleich Halogenwasserstoffsäure ab und gingen in ein Harz über.

[1] D. Vorländer, Ann. der Chem., *341*, 19 (1905).

Methylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Eine aus 2 *g* Magnesium und 8 *g* Brommethyl in 30 cm^3 Äther bereitete Lösung wurde mit 10 *g* Anisylbromid in 10 cm^3 absoluten Äther vermischt. Bald trat eine heftige Reaktion ein, die durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser gemäßigt wurde. Nach kurzem Kochen am Rückflußkühler wurde aufgearbeitet und dabei 6·1 *g* eines bei 75° und 10 *mm* siedenden Körpers erhalten, der nach einer Verbrennung sich als *p*-Methoxyäthylbenzol in 90prozentiger Ausbeute erwies.

0·1290 *g* gaben 0·3729 *g* CO_2 und 0·1018 *g* H_2O. Gef. C 78·84, H 8·83%. Ber. für $C_9H_{12}O$ C 79·36, H 8·89%.

Es ist, wie schon J. Moschner[1] und Klages[2] fanden, eine anisartig riechende Flüssigkeit.

Methylmagnesiumjodid und *p*-Methoxybenzylbromid.

1·54 *g* Magnesium wurden durch 10 *g* Jodmethyl in 35 cm^3 Äther in Lösung gebracht und hierauf 10 *g* *p*-Methoxybenzylbromid langsam eingetragen. Nach Ablauf der heftigen Reaktion wurde aufgearbeitet und 0·91 *g* bei 10 *mm* und 74° siedendes *p*-Methoxyäthylbenzol erhalten. Im Kölbchen blieb ein höher siedender bald krystallinisch erstarrender Körper vom Schmelzpunkte 120 bis 124° in einer Ausbeute von 4·5 *g* zurück. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äthylalkohol schmolz er bei 126 bis 127°. Es ist das schon von Manchot und Zahn,[3] sowie von M. Freund und H. H. Reitz[4] anderweitig gewonnene Diparadimethoxydiphenyl, wie auch eine Verbrennung erwies.

0·1217 *g* gaben 0·3517 *g* CO_2 und 0·0827 *g* H_2O. Gef. C 78·82%, H 7·61%. Ber. für $C_{16}H_{18}O_2$ C 79·29, H 7·49%.

Die Ausbeute an *p*-Methoxyäthylbenzol war hier nur 13·5%.

[1] J. Moschner, Ber. der Deutschen chem. Ges., *32*, 1262 (1899).

[2] A. Klages, ebenda, *36*, 3592 (1903).

[3] Manchot und Zahn, Ann. der Chem. *345*, 329 (1906).

[4] M. Freund und H. H. Reitz, Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 2235 (1906).

Äthylmagnesiumchlorid und *p*-Methoxybenzylbromid.

6·6*g* Anisylbromid wurden mit einem aus 2·3*g* Magnesium und etwas mehr als der berechneten Menge ätherischer Chloräthyllösung hergestelltem »Grignard Reagens« zur Einwirkung gebracht und bei der Aufarbeitung 3·92*g* oder 88% der berechneten Menge an bei 9*mm* und 86·5° siedendem *p*-Methoxy-*n*-propylbenzol, sowie 0·62*g* Diparadimethoxydibenzyl erhalten.

Die Verbrennung bewies, daß das bei 86·5° und 10*mm* siedende Produkt *p*-Methoxy-*n*-propylbenzol[1] ist.

0·1203*g* gaben 0·3505*g* CO_2 und 0·1012*g* H_2O. Gef. C 79·46, H 9·41%. Ber. für $C_{10}H_{14}O$ C 79·94, H 9·40%.

Äthylmagnesiumbromid und Anisylbromid.

Eine aus 8*g* Äthylbromid und 1·8*g* Magnesium in 30*cm*³ Äther bereitete Lösung wurde mit 8·6*g* *p*-Methoxybenzylbromid in derselben Weise wie vorher zur Einwirkung gebracht und dabei 5·06*g*, das ist 85%, an bei 92° und 14*mm* siedendem *p*-Methoxy-*n*-propylbenzol und 0·3*g* bei 127° schmelzendem Diparadimethoxydibenzyl gewonnen.

Äthylmagnesiumjodid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Aus 1·5*g* Magnesium, 12*g* Äthyljodid und 7*g* *p*-Methoxybenzylbromid wurden ganz wie vorher 1·4*g* bei 85° und 8*mm* siedendes *p*-Methoxy-*n*-propylbenzol und 2·5*g* Diparadimethoxydibenzyl erhalten. Die Ausbeute an *p*-Methoxy-*n*-propylbenzol beträgt nur 26·8% der berechneten Menge.

***n*-Propylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.**

1·8*g* Magnesium wurden durch 9*g* *n*-Propylbromid in 35*cm*³ Äther gelöst und 9*g* *p*-Methoxybenzylbromid hinzugegeben. Beim Verarbeiten des nach Ablauf der Reaktion

---

[1] H. Schiff, Ber. der Deutschen chem. Ges., *12*, 295 (1879). A. Klages, ebenda, *32*, 1437 (1899).

erhaltenen Gemisches wurden 4·81 *g*, das ist 68·3%, an bei 101 bis 102° und 8 *mm* siedendem *p*-Methoxy-*n*-Butylbenzol erhalten. Im Kölbchen blieben 1·5 *g* Diparadimethoxydibenzyl vom Schmelzpunkte 127° zurück.

Das schon von A. Klages[1] dargestellte *p*-Butylanisol gab folgende Verbrennungsdaten:

0·1219 *g* gaben 0·3589 *g* CO_2 und 0·1088 *g* H_2O. Gef. C 80·30, H 9·99%. Ber. für $C_{11}H_{16}O$ C 80·42, H 9·82%.

Isopropylmagnesiumchlorid und *p*-Methoxybenzylbromid.

8 *g* *p*-Methoxybenzylbromid wurden mit einer aus 2·2 *g* Magnesium und 10 *g* Isopropylchlorid in 50 cm^3 Äther bereiteten Lösung zur Reaktion gebracht. Nach Ablauf derselben wurde kurze Zeit gekocht und aufgearbeitet. Im Vakuum gingen bei 10 *mm* 1·29 *g* bei 70 bis 75° und außer einer kleinen Zwischenfraktion 2 *g* bei 9 *mm* und 92 bis 94° über. Im Destillierkolben blieben 1·4 *g* bei 127° schmelzendes Dianisyl. Die erste Fraktion ist wohl nach dem Siedepunkte *p*-Kresolmethyläther. Die bei 8 *mm* und 92 bis 94° siedende Flüssigkeit ist das noch nicht dargestellte *p*-Methoxyisobutylbenzol in einer Ausbeute von 30·6%.

0·1080 *g* gaben 0·3168 *g* CO_2 und 0·0918 *g* H_2O. Gef. C 80·00, H 9·51%. Ber. für $C_{11}H_{16}O$ C 80·42, H 9·83%.

In fast ebensoguter Ausbeute erhielt ich den Körper aus Isopropylbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

1·8 *g* Magnesium wurden in 40 cm^3 Äther mit 12 *g* Isopropylbromid in Lösung gebracht und bei der Verarbeitung nach Ablauf der mit 9 *g* *p*-Methoxybenzylbromid durchgeführten Reaktion 1·5 *g* bei 70 bis 75° und 10 *mm* siedender *p*-Kresolmethyläther, 2·2 *g* bei 8 *mm* und 92 bis 93° siedendes *p*-Methoxy-isobutylbenzol, sowie 1·4 *g* Dianisyl gewonnen.

Die Ausbeute von *p*-Methoxyisobutylbenzol beträgt 29·8%.

---

[1] Klages, Ber. der Deutschen chem. Ges., *37*, 3987 (1904).

Isobutylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Aus 10 *g* Isobutylbromid und 1·75 *g* Magnesium wurde in 35 *cm*³ Äther eine Lösung hergestellt, 5·5 *g* Anisylbromid hinzugegeben und nach Ablauf der lebhaften Reaktion verarbeitet. Bei der Vakuumdestillation wurden 2·4 *g* einer bei 18 *mm* und 126 bis 127° siedenden Flüssigkeit erhalten, die sich als das noch nicht dargestellte *p*-Methoxyisoamylbenzol erwies.

0·1130 *g* gaben 0·3339 *g* CO_2 und 0·1022 *g* H_2O. Gef. C 80·59, H 10·12%. Ber. für $C_{12}H_{18}O$ C 80·83, H 10·19%.

Die Ausbeute daran beträgt 50%. Außerdem wurden 1·4 *g* bei 127° schmelzendes Dianisyl erhalten.

Tertiäres Butylmagnesiumchlorid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Zu 3 *g* Magnesiumspänen und etwas Jod in 50 *cm*³ Äther wurden bei + 10 bis 15° 26 *cm*³ tertiäres Butylchlorid gegeben und nach längerem Stehen die vom ungelösten Magnesium abgegossene Lösung mit 5 *g* *p*-Methoxybenzylbromid versetzt. Beim Verarbeiten des Reaktionsgemisches erhielt man bei 70 bis 75° und 10 *mm* siedenden *p*-Kresolmethyläther und 1·1 *g* bei 103 bis 104° und 9 *mm*. Letzteres ist tertiäres *p*-Methoxyamylbenzol in einer Ausbeute von 24·9%.

0·1051 *g* gaben 0·3099 *g* CO_2 und 0·0945 *g* H_2O. Gef. C 80·42, H 10·06%. Ber. für $C_{12}H_{18}O$ C 80·83, H 10·19%.

Kreysler[1] beschreibt *p*-Methoxytertiär-Amylbenzol als eine bei 216 bis 217° siedende Flüssigkeit.

Ferner wurden 1·5 *g* bei 127° schmelzendes Dianisyl erhalten.

Isoamylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Aus 2·7 *g* Magnesium und etwas mehr als der berechneten Menge Isoamylbromid hergestelltem Isoamylmagnesiumbromid wurden mit 8 *g* *p*-Methoxybenzylbromid 3·84 *g* bei 125 bis

[1] Kreysler, Ber. der Deutschen chem. Ges., *18*, 1711 (1885).

125·5° und 9 *mm* siedendes *p*-Methoxyisohexylbenzol in einer Ausbeute von 50% gewonnen.

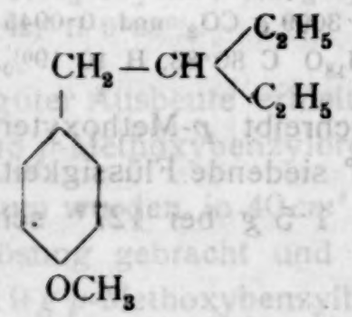
Als Nebenprodukte wurden bei 45 bis 46° und 16 *mm* siedendes Diisoamyl und etwas bei 127° schmelzendes Dianisyl neben einem nicht krystallisationsfähigen Produkt erhalten.

Das *p*-Methoxyisohexylbenzol gab folgende Verbrennungszahlen.

0·1088 *g* gaben 0·3221 *g* CO_2 und 0·1005 *g* H_2O. Gef. C 80·74, H 10·34%. Ber. für $C_{13}H_{20}O$ C 81·18, H 10·49%.

Diäthylcarbinolmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

In eine aus 2 *g* Magnesium und 14 *g* γ-Brompentan gewonnene Lösung wurden 9 *g* *p*-Methoxybenzylbromid eingetragen. Nach Ablauf der heftigen Reaktion und 5 Minuten langem Erwärmen wurde wie gewöhnlich verarbeitet und außer einer niedrig siedenden Fraktion 4·3 *g* bei 14 *mm* und 128 bis 129° und 2·1 *g* bei 126 bis 127° schmelzendes Dianisyl erhalten. Die Hauptfraktion siedete bei nochmaligem Destillieren bei 9 *mm* und 124 bis 125° und war ein *p*-Methoxyhexylbenzol folgender Konstitution



in einer Ausbeute von 50%.

0·1143 *g* gaben bei der Verbrennung 0·3403 *g* CO_2 und 0·1100 *g* H_2O. Gef. C 81·20, H 10·77%. Ber. für $C_{13}H_{20}O$ C 81·18, H 10·49%.

Es bildet eine Flüssigkeit von zwar schwachem, aber eigenartigem und nicht anisähnlichem Geruch.

Diäthylcarbinolmagnesiumjodid und *p*-Methoxybenzylbromid.

γ-Jodpentan wurde nach Wagner und Saytzew[1] gewonnen.

Aus 24 *g* γ-Jodpentan wurde mit 2·91 *g* Magnesium eine Lösung bereitet und 6·1 *g* Anisylbromid hinzugegeben.

Bei der Vakuumdestillation wurden außer bei 42° und 10 *mm* siedendem unreinem *s*-Tetraäthyläthan und einer Zwischenfraktion bis 125° nur einige Tropfen bei 125 bis 127° und 10 *mm* erhalten. Im Kölbchen blieb ein Rückstand, der beim Verreiben mit Äther bei 127° schmelzendes Diparadimethoxydibenzyl gab.

p-Methoxyhexylbenzol hatte sich aus dem Jodid nur wenig gebildet.

Phenylmagnesiumbromid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Zu einer aus 1·24 *g* Magnesium in 30 *cm*³ Äther und 8 *g* Brombenzol hergestellten Lösung wurden 9 *g* *p*-Methoxybenzylbromid in 25 *cm*³ Äther hinzugefügt. Nach Ablauf der Reaktion wurde 5 Minuten erwärmt und dann aufgearbeitet. Dabei wurden 7 *g* eines bei 157 bis 158° und 8 *mm* siedenden Körpers erhalten, der sich als *p*-Methoxyphenyl, phenylmethan erwies. Das anfangs flüssige Produkt erstarrte in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Azeton anfangs glasig. Beim Herausnehmen aus der Kältemischung entstanden Krystallkerne und schließlich krystallisierte das Ganze. Ein eingetauchtes Thermometer hielt sich bei vorsichtigem Schmelzen des Körpers bei + 20 bis 21°. Die Ausbeute beträgt 78% der berechneten.

I. 0·1230 *g* gaben 0·3804 *g* CO_2 und 0·0811 *g* H_2O.

II. 0·2860 *g* gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in 13·1 *cm*³ Benzol 0·322° Siedepunkterhöhung.

Gef. I. C 84·35, H 7·38%, Molekulargewicht 181. Ber. für $C_{14}H_{14}O$ C 84·80, H 7·12%, Molekulargewicht 198.

Dieselbe Verbindung glaubt Paterno[2] aus Anisol und Benzylchlorid erhalten zu haben und beschreibt sie als eine

[1] Wagner und Saytzew, Annalen der Chemie, *179*, 317 (1876).

[2] Paterno, Gazz. ch. it., *1*, 589 (1871); ebenda, *2*, 5 (1872).

bei 10 *mm* und 177° siedende Flüssigkeit, also nicht übereinstimmend mit meinem Befunde.

Phenylmagnesiumjodid und *p*-Methoxybenzylbromid.

In ganz anderer Art reagiert Phenylmagnesiumjodid. 8·3 *g* Anisylbromid ließ ich auf eine aus 1 *g* Magnesium und 8·5 *g* Jodbenzol bereitete ätherische Lösung einwirken. Nachdem die durch Kühlung gemäßigte Reaktion abgelaufen war, wurde 5 Minuten gekocht und dann aufgearbeitet. Bei der Vakuumdestillation ging außer einem Vorlauf beim Siedepunkt des Phenyl-*p*-Methoxyphenylmethans nur wenig über. Vielmehr blieben 4·5 *g* eines Harzes im Kölbchen zurück. Dieses destillierte unter teilweiser Zersetzung bei 333 bis 340° und 10 *mm* und erstarrte wieder allmählich harzig.

Die Verbindung gab folgende Zahlen:

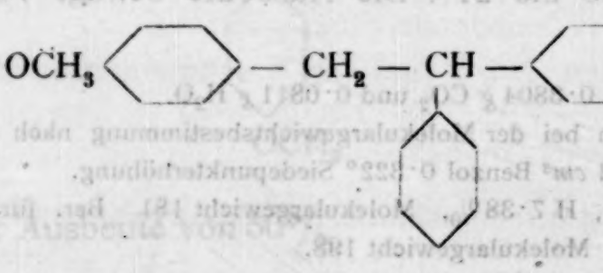
I. 0·2060 *g* gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2917 *g* AgJ.

II. 0·2400 *g* gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in 18·0 *g* Benzol 0·200° Depression.

III. 0·1250 *g* lieferten 0·3746 *g* CO_2 und 0·0775 *g* H_2O.

Gef. OCH_3 18·70%, Molekulargewicht 333, C 81·73, H 6·94%. Ber. für $C_{22}H_{22}O_2$ OCH_3 19·50%, Molekulargewicht 318, C 82·97, H 6·97%.

Die Verbindung $C_{22}H_{22}O_2$, die nach der Analyse wahrscheinlich vorliegt, könnte in Analogie zur Entstehung des 1, 2, 3-Triphenylpropans folgende Konstitution besitzen,



indem das durch Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf *p*-Methoxybenzylbromid neben Benzol entstehende Radikal $(OCH_3)\,C_6H_4-CH<$ sowohl einen Phenyl- als auch einen Anisylrest bindet.

Benzylmagnesiumchlorid und *p*-Methoxybenzylbromid.

Zu einer aus 8 *g* Benzylchlorid und 1·53 *g* Magnesium in absolutem Äther bereiteten Lösung wurde 10 *g* *p*-Methoxybenzylbromid gegeben und nach Ablauf der Reaktion aufgearbeitet. Bei der Vakuumdestillation wurden 6·6 *g* eines bei 8 *mm* und 166 bis 167° siedenden Körpers erhalten, der beim Erkalten erstarrte. Durch Umlösen aus heißem Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt des Körpers, der sich nach einer Verbrennung und Schmelzpunkt als das von Freund und Remse[1] zuerst erhaltene 1-para-Methoxyphenyl, 2-phenyläthan erwies, auf 60 bis 61°.

0·1162 *g* gaben 0·3598 *g* CO_2 und 0·0779 *g* H_2O. Gef. C 84·45, H 7·50%. Ber. für $C_{15}H_{16}O$ C 84·85, H 7·60%.

Durch die Synthese, die Freund und Remse ausführten, ist die Konstitution dieses Körpers als die oben angegebene festgelegt. Diese Feststellung ist in diesem Falle deshalb nötig, weil das Benzylmagnesiumchlorid bekanntlich in zwei verschiedenen Formen existiert.

Äthylmagnesiumbromid und α-Brom, α-Phenylpropan.

α-Chlor-, α-Phenylpropan wurde aus dem nach P. Schorigin[2] hergestellten α-Phenyl, α-Oxypropan durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff gewonnen.

Ein Versuch, das rohe Produkt durch eine Vakuumdestillation zu reinigen, schlug fehl, da infolge der höheren Temperatur HCl-Abspaltung eintrat, wie eine Titration mit ein Zehntel *n*-KOH zeigte.

0·9092 *g* verbrauchten beim Erwärmen mit 0·101 *n*-KOH am Rückflußkühler 33·9 cm^3 0·101 *n*-KOH. Gef. Cl 0·1213 *g*, entsprechend einem Gehalt von 58·14% Phenyläthylchlormethan. Durch Abspaltung von HCl entsteht daraus 1-Phenyl-, 2-Methyläthylen, das dem Chlorid einen angenehmen Geruch verleiht.

Deshalb wurde aus dem Phenyläthylcarbinol das Bromid hergestellt, jede stärkere Temperaturerhöhung vermieden und sogleich verarbeitet.

---

[1] M. Freund und P. Remse, Ber. der Deutschen chem. Ges., *23*, 2865 (1890).

[2] P. Schorigin, Ber. der Deutschen chem. Ges., *41*, 2721 (1908).

12 *g* α-Brom, α-Phenylpropan wurden mit einer aus 2·7 *g* Magnesium und 12 *g* Bromäthyl bereiteten Lösung zur Reaktion gebracht und schließlich noch einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Beim Aufarbeiten gingen 6 *g* bei 180 bis 205° über, nebst einem höher siedenden Rest.

Die bei 180 bis 205° siedende Fraktion wurde mit Brom behandelt zwecks Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Das Ganze wurde nun im Vakuum destilliert und gab 4 *g* bei 22 *mm* und 83 bis 85° siedendes 3-Phenylpentan nebst höher siedenden Bromiden. Das 3-Phenylpentan ging bei 750 *mm* und 185 bis 188° über in Übereinstimmung mit einem früheren Versuch und den Angaben von A. Klages.[1]

Der höher siedende Rest erstarrte zu Krystallen, die nach mehrmaligen Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 92 bis 93° schmolzen. Nach Schmelzpunkt und Verbrennung liegt das von Moritz und Wolffenstein[2] auf anderem Wege erhaltene γ, δ-Diphenylhexan vor.

0·1292 *g* gaben 0·4277 *g* CO_2 und 0·1110 *g* H_2O. Gef. C 90·27, H 9·62%. Ber. für $C_{18}H_{22}$ C 90·69, H 9·31%.

Methylmagnesiumbromid und Phenylmethyläthylmethylbromid.

Phenylmethyläthylmethylbromid wurde ähnlich wie das Chlorid nach Klages[3] als eine nicht destillierbare und schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff abspaltende Flüssigkeit erhalten.

Eine aus 1·25 *g* Magnesium und 5 *g* Brommethyl in üblicher Weise bereitete Lösung wurde mit 8 *g* Phenylmethyläthylmethylbromid versetzt und nach Verlauf der ersten Einwirkung einige Zeit am Wasserbade gekocht. Beim Verarbeiten wurden 4·62 *g* einer bei 188 bis 192° und 750 *mm* siedenden Flüssigkeit erhalten, die nach einer Bromaddition 0·699 *g* 1-Methyl, 1-Phenyl, 2-Methyläthylen enthielt.

---

[1] A. Klages, Ber. der Deutschen chem. Ges., *36*, 3693 (1903).

[2] Moritz und Wolffenstein, ebenda, *32*, 2553 (1899).

[3] Klages, ebenda, *35*, 3508 (1902).

0·419 *g* verbrauchten 7 *cm*³ einer Lösung von Brom in Chloroform, wovon 1 *cm*³ 0·121 *g* Brom enthielt.

Das Gemisch wurde nun im Vakuum destilliert und gab 3 *g* eines bei 78 bis 82° und 14 *mm* siedenden Körpers, der bei 747 *mm* und 186 bis 189° überging. Durch seine gesättigte Natur und Siedepunkt ist er hinreichend als Dimethyl, Äthylphenylmethan, für das mehrere Forscher[1] den Siedepunkt 187 bis 190° fanden, charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 36%.

Methylmagnesiumbromid und Diphenylbrommethan.

Zu einer aus 1 *g* Magnesium und 4 *g* Brommethyl bereiteten und im genaueren Apparat befindlichen Lösung wurden langsam 7·2 *g* Diphenylbrommethan hinzutropfen gelassen, wobei 15 *cm*³ durch Brom nicht absorptionsfähiges Gas, also Äthan, sich entwickelten. Daraus wurden 4·4 *g* einer bei 12·5 *mm* und 135·5 bis 136° siedenden Flüssigkeit erhalten, während im Destillationsgefäß 0·27 *g* einer bei 208° schmelzenden Substanz zurückblieben.

Die bei 136° und 12·5 *mm* siedende Flüssigkeit ist Methyldiphenylmethan, für das A. Klages und Heilmann,[2] die es anderweitig erhielten, den Siedepunkt 136° bei 12 *mm* angeben.

0·1446 *g* gaben 0·4856 *g* CO_2 und 0·1012 *g* H_2O. Gef. C 91·60, H 7·84%. Ber. für $C_{14}H_{14}$ C 92·25, H 7·75%.

Die Ausbeute an Methyldiphenylmethan war 85%.

Die bei 208° schmelzende Substanz war *s*-Tetraphenyläthan. Als mit einem nach Zagumenny[3] hergestelltem *s*-Tetraphenyläthan, das bei 208° schmolz, gemischt wurde, lag der Schmelzpunkt bei 208°.

---

[1] Friedel und Crafts, Ann. de Chim. et de Phys. (6), 1, 454; Schramm, Monatshefte für Chemie, *9*, 622 (1888); Konowalow und Egorow, Journ. der russ. phys.-chem. Ges., *30*, 1031 (1899).

[2] A. Klages und Heilmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., *37*, 1450 (1904).

[3] Zagumenny, Journ. der russ. phys.-chem. Ges., *12*, 431 (1880).

12 *g* α-Brom, α-Phenylpropan wurden mit einer aus 2·7 *g* Magnesium und 12 *g* Bromäthyl bereiteten Lösung zur Reaktion gebracht und schließlich noch einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Beim Aufarbeiten gingen 6 *g* bei 180 bis 205° über, nebst einem höher siedenden Rest.

Die bei 180 bis 205° siedende Fraktion wurde mit Brom behandelt zwecks Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Das Ganze wurde nun im Vakuum destilliert und gab 4 *g* bei 22 *mm* und 83 bis 85° siedendes 3-Phenylpentan nebst höher siedenden Bromiden. Das 3-Phenylpentan ging bei 750 *mm* und 185 bis 188° über in Übereinstimmung mit einem früheren Versuch und den Angaben von A. Klages.[1]

Der höher siedende Rest erstarrte zu Krystallen, die nach mehrmaligen Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 92 bis 93° schmolzen. Nach Schmelzpunkt und Verbrennung liegt das von Moritz und Wolffenstein[2] auf anderem Wege erhaltene γ, δ-Diphenylhexan vor.

0·1292 *g* gaben 0·4277 *g* CO_2 und 0·1110 *g* H_2O. Gef. C 90·27, H 9·62%. Ber. für $C_{18}H_{22}$ C 90·69, H 9·31%.

Methylmagnesiumbromid und Phenylmethyläthylmethylbromid.

Phenylmethyläthylmethylbromid wurde ähnlich wie das Chlorid nach Klages[3] als eine nicht destillierbare und schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff abspaltende Flüssigkeit erhalten.

Eine aus 1·25 *g* Magnesium und 5 *g* Brommethyl in üblicher Weise bereitete Lösung wurde mit 8 *g* Phenylmethyläthylmethylbromid versetzt und nach Verlauf der ersten Einwirkung einige Zeit am Wasserbade gekocht. Beim Verarbeiten wurden 4·62 *g* einer bei 188 bis 192° und 750 *mm* siedenden Flüssigkeit erhalten, die nach einer Bromaddition 0·699 *g* 1-Methyl, 1-Phenyl, 2-Methyläthylen enthielt.

---

[1] A. Klages, Ber. der Deutschen chem. Ges., *36*, 3693 (1903).

[2] Moritz und Wolffenstein, ebenda, *32*, 2553 (1899).

[3] Klages, ebenda, *35*, 3508 (1902).

0·419 *g* verbrauchten 7 *cm*³ einer Lösung von Brom in Chloroform, wovon 1 *cm*³ 0·121 *g* Brom enthielt.

Das Gemisch wurde nun im Vakuum destilliert und gab 3 *g* eines bei 78 bis 82° und 14 *mm* siedenden Körpers, der bei 747 *mm* und 186 bis 189° überging. Durch seine gesättigte Natur und Siedepunkt ist er hinreichend als Dimethyl, Äthylphenylmethan, für das mehrere Forscher[1] den Siedepunkt 187 bis 190° fanden, charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 36%.

Methylmagnesiumbromid und Diphenylbrommethan.

Zu einer aus 1 *g* Magnesium und 4 *g* Brommethyl bereiteten und im genaueren Apparat befindlichen Lösung wurden langsam 7·2 *g* Diphenylbrommethan hinzutropfen gelassen, wobei 15 *cm*³ durch Brom nicht absorptionsfähiges Gas, also Äthan, sich entwickelten. Daraus wurden 4·4 *g* einer bei 12·5 *mm* und 135·5 bis 136° siedenden Flüssigkeit erhalten, während im Destillationsgefäß 0·27 *g* einer bei 208° schmelzenden Substanz zurückblieben.

Die bei 136° und 12·5 *mm* siedende Flüssigkeit ist Methyldiphenylmethan, für das A. Klages und Heilmann,[2] die es anderweitig erhielten, den Siedepunkt 136° bei 12 *mm* angeben.

0·1446 *g* gaben 0·4856 *g* CO_2 und 0·1012 *g* H_2O. Gef. C 91·60, H 7·84%. Ber. für $C_{14}H_{14}$ C 92·25, H 7·75%.

Die Ausbeute an Methyldiphenylmethan war 85%.

Die bei 208° schmelzende Substanz war *s*-Tetraphenyläthan. Als mit einem nach Zagumenny[3] hergestelltem *s*-Tetraphenyläthan, das bei 208° schmolz, gemischt wurde, lag der Schmelzpunkt bei 208°.

---

[1] Friedel und Crafts, Ann. de Chim. et de Phys. (6), 1, 454; Schramm, Monatshefte für Chemie, *9*, 622 (1888); Konowalow und Egorow, Journ. der russ. phys.-chem. Ges., *30*, 1031 (1899).

[2] A. Klages und Heilmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., *37*, 1450 (1904).

[3] Zagumenny, Journ. der russ. phys.-chem. Ges., *12*, 431 (1880).

Den aufgefangenen 15 cm^3 Äthan bei 19° und 746 mm entsprechen 0·0182 g Äthan oder 0·40 g Tetraphenyläthan, was mit der gefundenen Menge in guter Übereinstimmung steht.

Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Diphenylbrommethan wurde sehr wenig Methyldiphenylmethan, dagegen viel *s*-Tetraphenyläthan gewonnen.

Äthylmagnesiumbromid und Diphenylbrommethan.

0·6 g Magnesium wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Bromäthyl in Lösung gebracht und dann allmählich 5 g Diphenylbrommethan hinzugegeben.

Das bei der Umsetzung entstehende *s*-Tetraphenyläthan schied sich zum größten Teil krystallisiert ab. Beim Verarbeiten wurden 1·2 g einer bei 10 mm und 138 bis 140° siedenden Flüssigkeit erhalten, die sich als das bereits bekannte Äthyldiphenylmethan[1] vom Siedepunkte 139° und 10 mm erwies.

0·1262 g gaben 0·4224 g CO_2 und 0·0936 g H_2O. Gef. C 91·28, H 8·30%. Ber. für $C_{15}H_{16}$. C 91·78, H 8·22%.

Die Ausbeute beträgt 30%.

Außerdem wurden 7·7 g bei 208 bis 209° schmelzendes *s*-Tetraphenyläthan erhalten.

Äthylmagnesiumjodid und Diphenylbrommethan.

Aus 0·5 g Magnesium, 3·2 g Jodäthyl und 3·8 g Diphenylbrommethan wurde bei gleicher Arbeitsweise wie vorher 0·5 g, das ist 15·7%, Äthyldiphenyläthan vom Siedepunkte 138° und 10 mm und 1·9 g bei 208 bis 209° schmelzendes *s*-Tetraphenyläthan erhalten.

Methylmagnesiumbromid und Triphenylmethylchlorid.

Triphenylmethylchlorid wurde nach Gomberg in guter Ausbeute gewonnen.

---

[1] A. Klages und Heilmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., *37*, 1450 (1904).

8 *g* Triphenylchlormethan, die in möglichst wenig Äther gelöst waren, wurden zu einem aus 1·03 *g* Magnesium und 4 *g* Brommethyl in 30 *cm*³ Äther bereiteten Gemisch allmählich hinzugefügt, wobei sofort Umsetzung eintrat. Daraus wurden 7·4 *g* eines bei 88 bis 92° schmelzenden Körpers erhalten. Durch einmaliges Umlösen aus wenig Methylalkohol erhielt ich 7 *g* bei 94 bis 95° schmelzendes Methyltriphenylmethan in einer Ausbeute von 95%.

Auch hier zeigt es sich, daß die Brom- und Chlorverbindungen geeigneter zur Alkylverkettung sind als die Jodide, weil Gomberg und Cone[1] durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Triphenylmethylchlorid in ihrer Berichtigung 70% an bei 94 bis 95° schmelzendem Methyltriphenylmethan erhielten.

Bei Wiederholung des Versuches von Gomberg und Cone erhielt ich ein Rohprodukt, das bei 60·5° erweichte und bei 80·5° klar schmolz. Der Mischschmelzpunkt des durch Umlösen aus Äthylalkohol gereinigten Methyltriphenylmethan mit dem von mir hergestellten Produkte lag bei 94 bis 95°, wodurch die Identität erwiesen erscheint.

α-Naphtylmagnesiumbromid und tertiäres Butylbromid.

In 300 *cm*³ Äther wurden 2·43 *g* Magnesium durch 20·7 *g* α-Bromnaphtalin in Lösung gebracht. Der durch Abdestillieren des größten Teiles des Äthers gewonnene Rückstand wurde mit 13·7 *g* tertiärem Butylbromid 24 Stunden am Wasserbade erhitzt. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes wurden 5·1 *g* bei 210 bis 240° siedenden rohen Naphtalins erhalten. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Bei 130 bis 160° und 18 *mm* destillierte ein zum Teil flüssig bleibendes Produkt und 6 *g* in der Hauptmenge bei 12 *mm* und 240 bis 243°.

Das Rohnaphtalin wurde einmal aus Äthylalkohol umkrystallisiert und gab dann den verlangten Schmelzpunkt 78°. Die Fraktion bei 18 *mm* und 130 bis 160° wog 1 *g*. Sie wurde nach einiger Zeit von ausgeschiedenen Naphtalinkrystallen

[1] Gomberg und Cone, Ber. d. Deutschen chem. Ges., *39*, 1466, 2963 (1906).

getrennt und nochmals destilliert. Fast alles ging bei 278 bis 287° als eine naphtalinähnliche Flüssigkeit über.

0·1404 *g* gaben 0·4679 *g* CO_2 und 0·1132 *g* H_2O. Gef. C 90·89, H 9·02%. Ber. für $C_{14}H_{16}$ C 91·24, H 8·76%.

Die Ausbeute an tertiärem α-Butylnaphtalin ist sehr gering. Das bei 240 bis 244° und 12 *mm* destillierte Produkt erstarrte und schmolz bei 150°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 156°. Nach diesem Befunde sowie nach einer mittels der Siedemethode in Benzol ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung liegt das schon mehrfach dargestellte αα-Dinaphtyl[1] vor.

0·1229 *g* Substanz gaben in 13·1 *g* Benzol 0·100° Siedepunkterhöhung, woraus sich ein Molekulargewicht 250 berechnet. Für $C_{20}H_{14}$ findet man 254.

---

[1] F. Ullmann und Jean Bielecki, Ber. der Deutschen chem. Ges., *34*, 2185 (1901).

REGISTER.

Verfaßt

von

Dr. V. NEUSTÄDTER, WIEN.

REGISTER

Autorenregister.

A.

Abel E.: Katalytische Studien. II. Bariumionenkatalyse. (Vorläufige Mitteilung.) 171—191.

— Katalytische Studien. IV. $H^{\cdot}$-Ionenkatalyse und -autokatalyse der katalytisch abgelenkten Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion. (Mit 5 Textfiguren.) 821—881.

— Katalytische Studien. V. Inaktivierung eines nichtkolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung. I. (Mit 4 Textfiguren.) 1349 bis 1360.

— Katalytische Studien. VI. Inaktivierung eines nichtkolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung. II. (Mit 3 Textfiguren.) 1361 bis 1391.

— und **Baum** G.: Katalytische Studien. III. Katalytische Reaktionsablenkungen. (Mit 1 Textfigur.) 425—515.

Auer v. **Welsbach** C.: Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente. (Nachtrag.) 1713—1728.

B.

Bamberger M. und **Krüse** K.: Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. (IV. Mitteilung.) (Mit 2 Textfiguren.) 403—423.

— — Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. (V. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur.) 1449—1467.

Baum G. und **Abel** E.: siehe Abel E. und Baum G.

Beer R. und **Meyer** H.: siehe Meyer H. und Beer R.

— **Lasch** G. und **Meyer** H.: siehe Meyer H., Beer R. und Lasch G.

Böck F. und **Moser** L.: Die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Wasserstoff und Titantetrachloriddampf. (II. Mitteilung.) Über ein polymorphes Titantrichlorid. (Mit 2 Textfiguren.) 1825—1849.

Brod L., **Soyka** W. und **Meyer** H.: siehe Meyer H., Brod L. und Soyka W.

Brunner K.: Über Chinoncarbonsäureester. 913—930.

Burgstaller A. und **Rothmund** V.: siehe Rothmund V. und Burgstaller A.

Burstin H.: Über die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Benzylidenacetoxim. 1443—1448.

D.

Dafert F. W. und **Miklauz** R.: Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit den Erdalkalimetallen. 1685—1712.

Dischendorfer O. und **Seer** Chr.: siehe Seer Chr. und Dischendorfer O.

Doelter C.: Einige synthetische Versuche an Silicaten. (Mit 1 Textfigur.) 1095—1112.

Donau J.: Über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. (Mit 2 Textfiguren.) 553—560.

— Über eine neuartige, durch die Wasserstofflamme hervorgerufene Lumineszenz an Erdkali-, besonders Calciumpräparaten, welche Wismut oder Mangan enthalten, sowie über den Nachweis von Spuren der letzteren. 949—955.

E.

Eckert A.: Zur Kenntnis der Bohn-Schmidt'schen Reaktion in der Benzolreihe und über die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl in Nitroverbindungen. 1957—1964.

— und **Halla** O.: Über schwefelhaltige Derivate der Stearinsäure. 1811 bis 1824.

— — Zur Kenntnis der isomeren Ölsäuren. 1815—1824.

Egerer G. und **Meyer** H.: Zur Kenntnis der aromatischen Ketonsäureester. (Mit 2 Textfiguren.) 69—93.

Ehrenreich K. und **Seer** Chr.: siehe Seer Chr. und Ehrenreich K.

F.

Fischl S.: Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Tetramethyldiamidobenzhydrol und über das Pinakon des Michler'schen Ketons. 337—350.

Franke A.: Über das abnormale Verhalten einiger 1, 3-Dibrom- und 1, 3-Dioxyparaffine. 1893—1913.

— und **Pollitzer** E.: Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde. 797—809.

Friedl F.: Über das β-Nitropyridin und einige seiner Reduktionsprodukte. 759—767.

Friedrich A. und **Zeisel** S.: siehe Zeisel S. und Friedrich A.

G.

Georgievics G. v.: Studien über Adsorption in Lösungen. (IV. Abhandlung.) Über die Bedeutung des *x* der Verteilungsformel und die Ursachen der Sorption. (Mit 1 Textfigur.) 733—749.

— Studien über Adsorption in Lösungen. (V. Abhandlung.) Lösung, Adsorption, chemische Verbindung, Adhäsion. (Mit 2 Textfiguren.) 751—757.

— Studien über Adsorption in Lösungen. (VI. Abhandlung.) Der Verteilungssatz. 1851—1865.

Goldschmiedt G.: Die Struktur des Ratanhins. 659—664.

Grauer F. und **Kohn** M.: siehe Kohn M. und Grauer F.

H.

Halla O. und **Eckert** A.: siehe Eckert A. und Halla O.

Haschek E. und **Hönigschmid** O.: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXI. Zur Frage der Reinheit des internationalen Radiumstandards. 351—357.

Hemmelmayr F. v.: Über den Einfluß der Art und Stellung der Substituenten auf die Festigkeit der Bindung der Carboxylgruppe in den substituierten Benzoesäuren. 365—388.

— Über die Einwirkung von Salpetersäure auf die Dioxybenzoesäuren. 811—820.

Hevesy G. v. und **Paneth** F.: siehe Paneth F. und Hevesy G. v.

Holdermann K., **Langer** A. und **Scholl** R.: siehe Scholl R., Holdermann K. und Langer A.

Hönel H. und **Kremann** R.: siehe Kremann R. und Hönel H.

Hönigschmid O.: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXIX. Revision des Atomgewichtes des Radiums durch Analyse des Radiumbromids. (Mit 1 Textfigur.) 283—309.

— und **Haschek** E.: siehe Haschek E. und Hönigschmid O.

Hopfgartner F.: Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen einiger Acetate in Essigsäure. (Mit 2 Textfiguren.) 1313—1326.

J.

Jaroschy St.: Über isomere Ester der Trichlorbenzoylbenzoesäure 1—6.

Jowitschitsch M. Z.: Vollständige Löslichkeit des Chromihydrates in Ammoniak. 225—242.

K.

Kailan A.: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXII. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 5. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf sterilisierte wässerige Rohrzuckerlösung. 359—364.

Kailan A.: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXIX. Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte. 1209—1244.

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XL. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 6. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf die Jodide der alkalischen Erden. 1245—1268.

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLI. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung 7. 1269—1289.

Klein H. und **Kremann** R.: siehe Kremann R. und Klein H.

Klemenc A.: Methoxyl- und Äthoxylbestimmung durch Maßanalyse. (Mit 1 Textfigur.) 901—912.

Klimont J. und **Meisl** E.: Über die Bestandteile tierischer Fette. Das Fett von *Cervus elaphus*. 1489—1492.

Knöpfer G.: Über die Einwirkung von Hydrazin und Hydrazinderivaten auf geschmolzenes Chloralhydrat. 769—777.

Kofler M.: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXIII. Die Löslichkeit der Ra-Emanation in Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur (Mit 1 Textfigur.) 389—400.

Kohn M.: Darstellung des Mesityloxyds aus dem Diacetonalkohol. 779—780.

— Umsetzungen von Laktonen. 1729—1740.

— und **Grauer** F.: Das Verhalten des Trinitroanisols zu tertiären Basen. 1751—1757.

— und **Ostersetzer** A.: Anhydridbildung bei einer Diaminooxysäure. 781—786.

— — Zur Kenntnis der 1-Methylisatine. 787—794.

— — Über Derivate des Isatins und des Dioxindols. 1741—1750.

Kremann R.: Beiträge zur Kenntnis periodischer Erscheinungen in der Chemie. (Mit 8 Textfiguren.) 995—1005.

— und **Hönel** H.: Über die Löslichkeit von Acetylen in Aceton und Aceton-Wassergemischen. (Mit 1 Textfigur.) 1089—1094.

— — Über die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton. (Mit 5 Textfiguren.) 1469—1487.

— und **Klein** H.: Zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkte der Phasenlehre. (II. Mitteilung.) Das ternäre System Tripalmitin-Stearinsäure-Palmitinsäure. (Mit 14 Textfiguren.) 1291—1311.

— und **Noss** F.: Zur Theorie des Skinner-Case'schen elektrolytischen Thermoelementes $Sn(CrCl_3)Pt$ und über andere Elemente vom analogen Typus. (Mit 6 Textfiguren.) 7—67.

— **Suchy** C. Th. und **Maas** R.: Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. (I. Mitteilung.) Die bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedenen Nickeleisenlegierungen. (Mit 6 Tafeln und 5 Textfiguren.) 1757—1811.

Krüse K. und **Bamberger** M.: siehe Bamberger M. und Krüse K.

L.

Langer A., **Scholl** R. und **Holdermann** K.: siehe Scholl R., Holdermann K. und Langer A.

Lasch G.: Über einige Derivate des Orthochlorbenzaldehyds und der Melilotsäure. 1653—1664.

— **Meyer** H. und **Beer** R.: siehe Meyer H., Beer R. und Lasch G.

Löti C. v. und **Zerner** E.: siehe Zerner E. und Löti C. v.

M.

Maas R., **Kremann** R. und **Suchy** C. Th.: siehe Kremann R., Suchy C. Th. und Maas R.

Mauthner M.: Über den Karnosingehalt der Säugetiermuskeln. 883—900.

Meisl E. und **Klimont** J.: siehe Klimont J. und Meisl E.

Meyer H. und **Beer** R.: Über die Perkin'sche Reaktion. 649—658.

— — Über eine neue Synthese des Carbostyrils. 1173—1179.

— — Beiträge zur Kenntnis des Erdnußöles. (Mit 2 Textfiguren.) 1195 bis 1208.

— — und **Lasch** G.: Eine neue Synthese des Cumarins (Mit 1 Textfigur.) 1665—1672.

— und **Brod** L.: Zur Kenntnis der Montansäure. 1143—1157.

— — und **Sojka** W.: Über die Lignocerinsäure (Mit 8 Textfiguren.) 1113 bis 1142.

— und **Egerer** G.: siehe Egerer G. und Meyer H.

— und **Schlegl** K.: Über Anhydride aromatischer Sulfosäuren. 561—577.

— und **Soyka** W.: Über das Candelillawachs. 1159—1172.

— und **Staffen** F.: Über Derivate der Isocinchomeronsäure und das α,β'-Diaminopyridin. (II. Mitteilung über Diamine der Pyridinreihe.) 517—533.

Miklauz R. und **Dafert** F. W.: siehe Dafert F. W. und Miklauz R.

Moser L. und **Böck** F.: siehe Böck F. und Moser L.

Mudrovčić M.: Studien über Oxy- und Dioxybiphenyldicarbonsäuren. 1417 bis 1441.

N.

Noss F. und **Kremann** R.: siehe Kremann R. und Noss F.

O.

Ostersetzer A.: Darstellung des Methylphenylphtalids. 795—796.

— und **Kohn** M.: siehe Kohn M. und Ostersetzer A.

P.

Paneth F.: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXIV. Über eine neue Methode zur Konzentrierung von Polonium. 401—402.

Paneth F. und **Hevesy** G. v.: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLII. Über Versuche zur Trennung des Radiums D von Blei. 1393—1400.

— — Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLIII. Über Radioelemente als Indikatoren in der analytischen Chemie. 1401—1407.

— — Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLIV. Über die elektrochemische Vertretbarkeit von Radioelementen. (Mit 4 Textfiguren.) 1593 bis 1603.

— — Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLV. Über die Gewinnung von Polonium. 1605—1608.

Pfannl M.† und **Wölfel** E.: Über Isochinicin, ein dem Chinicin analoges Umwandlungsprodukt aus Isoconchinin. 963—972.

Philippi E.: Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid mit Benzol und mit Toluol (II. Mitteilung.) 705—716.

— Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf β-Aminokrotonsäureester und β-carbäthoxylierten Aminokrotonsäureester. 1187—1193.

— und **Uhl** A.: Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäureäthylester. 717—731.

Pokorny E. und **Ruß** F.: siehe Ruß F. und Pokorny E.

Pollak J.: Über das Dithiobrenzcatechin. 1673—1683.

Pollitzer E. und **Franke** A.: siehe Franke A. und Pollitzer E.

R.

Rebek M. Über die Kondensation von *p*-Toluylaldehyd mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester (Mit 1 Textfigur.) 1519—1546.

Roslav L.: Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes des 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylesters mit Benzaldehyd. 1503—1518.

Rothmund V. und **Burgstaller** A. Über die Geschwindigkeit der Zersetzung des Ozons in wässeriger Lösung. (Mit 1 Tafel und 2 Textfiguren.) 665—692.

— — Über die Bestimmung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. (Mit 1 Textfigur.) 693—704.

Röttinger A. C. und **Wenzel** F.: Über die Eignung von Bromessigsäureestern für Grignard'sche Synthesen. 1867—1891.

Russ F. und **Pokorny** E.: Über die Sublimationsdruckkurve des Stickstoffpentoxyds. (Mit 3 Textfiguren.) 1027—1049.

— — Über die Darstellung und den Schmelzpunkt von Stickstoffpentoxyd. (Mit 1 Textfigur.) 1051—1060.

S.

Sachs G.: Über die Reaktion zwischen Acetessigester und Phenyljodidchlorid. 1409—1415.

Salvaterra H.: Vergleichende Untersuchung von Methoden zur quantitativen Farbstoffbestimmung. 255—281.

Schlegl K. und **Meyer** H.: siehe Meyer H. und Schlgel K.

Scholl R.: Bemerkungen über meso-Benz- und meso-Naphthodianthron. 973 bis 975.

— Über den Mechanismus der Umlagerung von *o*-Nitrotoluol in Anthranilsäure und die Übertragung der Reaktion in die Anthrachinonreihe. 1011 bis 1026.

— **Holdermann** K. und **Langer** A.: Über Tetraäthylester und Tetramid der Asparagindicarbonsäure als Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäureester. 623—629.

Schwinger E.: Ein Schmelzpunktbestimmungsapparat für hohe Temperaturen. (Mit 1 Textfigur.) 977—979.

Seer Chr.: Verhalten des Dibenzoyl- 1, 5-dibenzylaminoanthrachinons gegen alkalisches Natriumhydrosulfit. 579.

— und **Dischendorfer** O.: Über die drei isomeren Di-α-naphthoylbenzole. 1493—1502.

— und **Ehrenreich** K.: Versuche zur Darstellung eines Tetraoxydianthrachinonyls mit Alizarinstellung der Hydroxyle. 631—648.

Seib J.: Kondensation von 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester mit *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd. 1567—1591.

Soyka W., **Meyer** H. und **Brod** L.: siehe Meyer H., Brod L. und Soyka W.

Späth E.: Über die Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumhaloide. 1965—2014.

Staffen F. und **Meyer** H.: siehe Meyer H. und Staffen F.

Stockert K. und **Zeisel** S.: siehe Zeisel S. und Stockert K.

Suchy C. Th., **Maas** R. und **Kremann** R.: siehe Kremann R., Suchy C. Th. und Maas R.

U.

Uhl A. und **Philippi** E.: siehe Philippi E. und Uhl A.

W.

Wagner C. L.: Über zeitliche Hydrolyse. (Mit 6 Tafeln.) 95—170.

— Über zeitliche Hydrolyse. (II. Mitteilung.) (Mit 2 Textfiguren.) 931—948.

Waltuch R. und **Zerner** E.: siehe Zerner E. und Waltuch R.

Weber S.: Halogensubstitutionsprodukte der Azofarbstoffe. 243—254.

Wegscheider R. und **Zmerzlikar** F.: Über Diacetine und andere Glycerinabkömmlinge. 1061—1087.

Weishut F.: Über die Kondensation von Anisaldehyd mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester. 1547—1565.

Weitzenböck R.: Eine Synthese des Pyrens. 193—223.

Wenzel F.: Über die Kondensation des Phloroglucins mit Aldehyden (I. Mitteilung.) 1915—1953.

— und **Röttinger** A. C.: siehe Röttinger A. C. und Wenzel F.

Wölfel E. und **Pfannl** M.†: siehe Pfannl M.† und Wölfel E.

Z.

Zeisel S. und **Friedrich** A.: Über das Oxycolchicin. 1181—1186.

— und **Stockert** K.: Über den anscheinenden Kolloidcharakter des Colchicins und dessen Molekulargröße. 1327—1339.

— — Über einige bromhaltige Abkömmlinge des Colchicins. 1339—1347.

Zellner J.: Zur Chemie der höheren Pilze. (IX. Mitteilung.) Über die durch *Exobasidium Vaccinii* Woron auf *Rhododendron ferrugineum* L. erzeugten Gallen. 311—319.

— Zur Chemie der höheren Pilze. (X. Mitteilung.) Über *Armillaria mellea* Vhal., *Lactarius piperatus* L., *Pholiota squarrosa* Müll. und *Polyporus betulinus* Fr. 321—336.

Zerner E.: Zum Nachweis des Formaldehyds mit *p*-Nitrophenylhydrazin. 957 bis 961.

— Über Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazoessigester. 1609—1630.

— Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazomethan und Diazoessigester (II. Mitteilung.) 1631—1637.

— und **Löti** C. v.: Zur Kenntnis des Euxanthons. 981—994.

— und **Waltuch** R.: Ein Beitrag zur Kenntnis der Pentosurie vom chemischen Standpunkt. 1639—1652.

Zeynek R. v.: Über den blauen Farbstoff aus den Flossen des *Crenilabrus pavo*. 535—551.

— Chemische Studien über *Rhizostoma Cuvieri*. 581—621.

Zinke A.: Über die Einwirkung von Dimethylanilin auf 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon. 1007—1010.

Zmerzlikar F. und **Wegscheider** R.: siehe Wegscheider R. und Zmerzlikar. F.

Sachregister.

A.

Acetaldehyd: Verhalt. bei der Bestrahlg. mit ultraviolettem Licht. A. Franke u. E. Pollitzer. 808.

— Nachw. seiner Bildg. neben der von Essigsäure in Äthylalkohol unter dem Einfluß der durchdring. Ra-Strahlen; Ermittlg. der gebildeten Menge. A. Kailan. 1274—1282.

— Kondensation desselben mit Phloroglucin; siehe Phloroglucin.

Acetaldol: Über dessen Kondensation mit Phloroglucin; siehe Phloroglucin.

Acetat des 2, 3-Chlorpropanols: siehe α-Aceto-β, γ-Dichlorhydrin.

— des α, β-Dichlorhydrins: siehe α-Aceto-β, γ-Dichlorhydrin.

— siehe auch Acetylderivat.

— des 2, 4, 5-Trimethyl-hexan-2, 4, 5-triols: Nachw. daß dieses Triol bei der Acetylierg. mit Essigsäureanhydrid u. Na-acetat statt des normal. Triacetates ein Monoacetat eines Anhydrids dieses Triols liefert; Eig., Geruch, Siedep., Zus. M. Kohn. 1734.

— des Penten-2-ol-4-dimethyl-2, 4: Bildg. bei der Einwirkg. von Ag-acetat auf Pentan-2, 4-dibrom-2, 4-dimethyl; Siedep., Zus., Mol.-Gew. A. Franke. 1910—1911.

— des Pentandiol-2, 4-dimethyl-2, 4: Bildung neben dem des Penten-2-ol-4-dimethyl bei der Einwirkg. von Ag-acetat auf das 2, 4-Dibromid des Diols; Siedep., Eig., Zus. Derselbe. 1910—1912.

Acetessigsäureäthylester: Einwirkg. von Phenyljodidchlorid darauf, wobei neben Jodbenzol α, α-Dichloracetessigsäureäthylester erhalten wurde. G. Sachs. 1413—1414.

Acetessigsäurebenzylester: Bildg. bei der Einwirkg. von Methylacetat auf die Mg-verbindg. des Bromessigsäurebenzylesters; Ausb., Siedep., Zus., Eig., Löslkt. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1889—1890.

Acetessigsäuremethylester: Einwirkg. von Phenyljodidchlorid darauf, wodurch ein konstant siedendes Gemenge von Phenyljodid u. α-Monochloracetessigsäuremethylester erhalten wurde; über die Trennungsmöglkt. dieses Gemenges. G. Sachs. 1410—1413.

α-Aceto-β, γ-dichlorhydrin: Bildg. bei der Einwirkg. von PCl_5 auf α, γ-Diacetin; Ausb., Siedep., Geruch; Besprechung der bisherigen Lit.-Angaben über diesen Körper (1074—1075); Nachweis seiner teilweisen Zersetzg.

beim Stehen an feuchter Luft; teilweise Entchlorg. durch Erhitzen mit PbO im Rohr (1074—1076); Siedep. u. Zus. eines durch Einwirkg. von Schwefelchlorür auf α, γ-Diacetin erhaltenen Prod. (1077). R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1074—1077.

β-Aceto-α, γ-dichlorhydrin: Darst. für Vergleichszwecke durch Acetylierg. von *s*-Dichlorhydrin mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4; Siedep., Dichte; Erörterg. der bisherigen Literatur über diesen Körper. R. Wegscheider u. F. Zmerzlickar. 1075.

α-Aceto-β-monochlorhydrin: Bildg. bei der Acetylierg. von käufl.. nicht gereinigtem α-Monochlorhydrin; Abscheidg. aus der wässerigen Lösg.; Siedep., Zus., Acetylierg. zu β-Chlorhydrindiacetat (1069—1071); Bildg. bei der Acetylierg. von β-Monochlorhydrin; Siedep., Ausb., Geruch, Zus., Dichte; Weiteracetylierg. zu β-Chlorhydrindiacetat (1071—1072); Siedep. u. Zus. eines durch Einwirkg. von PCl_5 auf α, γ-Diacetin erhalten. Prod. (1076); desgl. eines mittels Schwefelchlorür erhaltenen Prod. (1077 bis 1078); R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1069 u. f.

β-Aceto-α-monochlorhydrin: Bildg. bei der Einwirkg. von PCl_5 auf α, β-Diacetin; Ausb., Siedep., Zus., Acetylierg. zu Diaceto-α-monochlorhydrin. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1079—1080.

Acetomonojodhydrin: siehe Jodhydrinmonoacetat.

Aceton: Über die Löslkt. von Acetylen darin u. in Aceton-Wassergemischen unter gewöhnlichem Druck bei 0° und 25°; Tabellar. u. graph. Darst. der Versuchsresultate. R. Kremann u. H. Hönel. 1089—1094.

— Nachw., daß seine Umwandlg. in Mesityloxyd unter dem Einfluß von H_2SO_4 eine reine Kondensationsreaktion vorstellt, wobei die H_2SO_4 weder verbraucht wird, noch katalytisch wirkt, sondern dynamisch unter Hydratbildg.; Bestimmg. der Reaktionsgeschwindigkt. der H_2O-Abspaltg. aus Aceton u. der Leitfähigkt. von H_2SO_4 in Aceton-Wassergemischen; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. der Versuchsresultate u. Besprechg. derselben. Dieselben. 1469 u. f.

Acetotrimethylcolchicinsäure: siehe Colchicein.

1-Acetoxy-p-xylyl-2-acetoxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Acetylierg. von 1-Chlor-p-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 mit Essigsäureanhydrid u. Na-acetat; Farbe, Löslkt., Eig., Zus. M. Rebek. 1532.

Acetpropionaldol: Über dessen Kondensation mit Phloroglucin; siehe Phloroglucin.

Acetylderivat: siehe auch Acetat.

— des Glyoxylsäureäthylestermethylhydrazons: Darst. durch Acetylierg. des Hydrazons mit Essigsäureanhydrid; Farbe, Krystallf., Löslkt. Schmelzp., Zus. E. Zerner. 1623.

Acetylen: Über die Löslkt. von Acetylen in Aceton u. Aceton-Wassergemischen bei 0° u. 25° unter gewöhnlichem Druck; Beschreibg. der Methode zur Herstellgg. der Lösgg. sowie der zur quantit. analytischen Bestimmg. des Acetylens durch Fällg. als Acetylensilber u. Titration der freigewordenen HNO_3; tabellar. u. graph. Darst. der Versuchsresultate, wonach die

Löslkt. des Acetylens mit steigendem Wassergehalt des Acetons erst rasch, dann langsamer abnimmt. R. Kremann u. H. Hönel. 1089—1094.

Acetyl-1-methylisatoxim: Darst. aus Methylisatoxim; Farbe, Krystallf., Zus., Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1744.

Acetyl-6-nitroguajacol: Angabe seines maßanalytisch bestimmten Methoxylgehaltes als Beleganalyse für die Brauchbarkt. einer neuen Methoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 909.

Acetylo-1-aminoanthrachinon-2-carbonsäure: Darst., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. R. Scholl. 1021.

Acroleïn: Über die Kondensation desselben mit Phloroglucin; siehe Phloroglucin.

Adhäsion: Erklärg. dieses Vorganges u. Unterscheidg. von dem der Sorption. G. v. Georgievics. 755—757.

Adipinsäure: Verteilg. zwischen Wasser u. Schafwolle bei der Sorption durch letztere (736); Angabe eines neu berechneten x-Wertes der Boedecker'schen Verteilgsformel. für diese Säure. G. v. Georgievics. 736 u. 737.

Adsorption: Zusammenhang der Adsorbierbarkt. von Elektrolyten mit der Oberflächenentwicklg. (Dispersitätsgrad) von Kolloiden. C. L. Wagner. 101 u. f.

— Angabe, daß das Adsorptionsvermögen von geglühtem $BaSO_4$ für verunreinigende Salze geringer ist als das von ungeglühtem. J. Donau. 559 Anm.

— Über die Adsorption einiger anorganischer u. organischer Säuren durch Schafwolle u. Nachw., daß diese der Stärke der Säuren entspricht u. daß sie um so größer ist, je kleiner die innere Reibg. ihrer Lösg. ist; Diskussion der Bedeutg. des Begriffes Adsorption; Untersuchg. der Beziehungen zwischen der Adsorption von Säuren u. der Oberflächenspanng. ihrer wässerigen Lösg. gegen Luft, sowie zwischen jener u. ihrer Giftwirkg. auf Bakterien u. ihrer hämolytischen Wirkg.; über die Rolle der zwischen dem zu adsorbierendem Stoff u. dem Adsorbens bestehenden chem. Affinität. G. v. Georgievics. 737 u. f.

— Nachweis, daß dieser Vorgang nicht chem., sondern physikal. aufzufassen ist. Derselbe. 751 u. f.

— Auf Grund bekannter Versuchsergebnisse, sowie auf Grund der experimentell ermittelten Verteilg. von Ameisensäure, Essigsäure u. Buttersäure zwischen H_2O u. C_6H_6 wird ausgeführt, daß die bisher geltende Auffassg. des Vorganges, der sich bei der Verteilg. eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln abspielt, nicht befriedigend ist, daß aber die Analogie dieser Verteilg. mit den Erscheinungen der Adsorption so weit geht, daß die Gleichheit dieser beiden Vorgänge im wesentlichen sehr wahrscheinlich wird; Erörterg. der Möglichkt., daß Wasser als Adsorbens fungieren könne. Derselbe. 1851 u. f.

Affinität, chemische: Über ihre Bedeutg. für das Verhalten von Adsorbens zu dem zu adsorbierenden Stoff. Derselbe. 748.

Agar-Agar: Verwendg. in verschieden prozentiger Lösg. als ein die Hydrolyse verzögerndes Schutzkolloid bei der Untersuchg. der zeitlichen Hydrolyse von Eisenammoniumalaun- und Eisenchloridlösgg.; Reinigg. des Handelsproduktes durch Wässerg; elektrisches Leitungsvermögen; Neigg. zur Gelbildg.; Nachweis, daß die Hydrolyse nach Agar-Agarzusatz weiter geht, als in rein wässerigen Lösungen. C. L. Wagner. 112 bis 119.

Aktinium: Angabe, daß dieses zum Zwecke der analyt. Bestimmg. sehr geringer Mengen durch Beifügg. von Mesothorium 2 indiziert werden kann. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1406.

— **B:** siehe Jndikatoren, radioaktive.

Aldebaranium: Abscheidg. aus Ytterbium; Reinigg. seines Oxydes durch Überführg. mit HNO_3 + H_2SO_4 ins Sulfat; spektroskop. Untersuchg. dieses Elementes u. Nachweis seiner elementar. Natur; Bestimmg. seines Atomgew. C. Auer v. Welsbach. 1713 u. f.

Aldehydammoniak: Verwendg. mit Paraldehyd zur Darst. von Collidin. H. Meyer u. F. Staffen. 519.

Aldehyde: Über die Einwirkg. ultravioletter Strahlen auf solche, besond. auf Önanthol, Isobutyraldehyd u. Propionaldehyd u. Nachweis, daß diese im Quarzquecksilberlampenlicht in CO u. in Kohlenwasserstoff zerfallen; Beobachtg. einer geringen Bildg. von Kondensations- u. Polymerisationsprodukten; Nachweis, daß sich bei vollständigem Abschluß von Luft hierbei keine Säure bildet; ferner, daß der Zerfall des Aldehydmoleküls in CO u. Kohlenwasserstoff nur bei den gesättigten Aldehyden der Fettreihe eintritt, wogegen ungesättigte u. aromatische Aldehyde verharzen. A. Franke u. E. Pollitzer. 797 u. f.

— Über die Kondensation solcher mit Phloroglucin; F. Wenzel. 1915 u. f.

Alizarin: Angabe, daß dessen rote Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 durch Kupferpulver auch in der Wärme nicht verändert wird. Chr. Seer u. E. Karl. 633.

Alizarindimethyläther: Überfürg. durch Nitrierg. mit KNO_3 und konz. H_2SO_4, bzw. mit konz. HNO_3 in 4-Nitroalizarindimethyläther; Bildg. eines Oxykörpers in geringer Menge als Nebenprod. Dieselben. 632 u. 638 bis 639.

Alkaliacetat: Über den Einfl. des Kations des Acetats auf den Verlauf der Perkin'schen Reaktion bei Verwendg. von o-Chlorbenzaldehyd u. Nachweis, daß die Ausb. an Chlorzimtsäure steigt bei Verwendg. vom Li- zum Na-, K- u. Rb-Salz. H. Meyer u. R. Beer. 651—653.

— Nachweis, daß das Leitvermögen der Alkaliacetate in Essigsäure bei gleicher Konzentration u. Temp. mit dem At. Gew. des Kations steigt, ebenso der Unterschied zwischen dem kleinsten u. größten Wert des Äquivalentleitvermögens u. dessen Anomalie; tabellar. Übersicht dieser Werte u. Hinweis auf das analoge Verhalten der Erdalkaliacetate. K. Hopfgartner. 1317—1319.

Alkalien: Über die Wirkg. von Alkalien auf den Blaufarbstoff von *Rhizostoma Cuvieri*. R. v. Zeynek. 613.

Alkalijodide: siehe auch Jodid.

— Über die unter dem Einfluß der durchdringenden Ra-Strahlen erfolgende Zersetzg. der Alkali- u. Erdalkalijodide in neutralen u. salzsauren Lösgen. A. Kailan. 1264 u. f.

Alkalisalze: Nachweis, daß die katalytische Wirkg. von Bariumionen durch Zusatz von Alkalisalzen herabgesetzt wird. E. Abel. 178 u. 187.

Alkohol: Abscheidung eines hochmolekularen Harzalkohols aus dem Ätherauszug des Pilzes *Polyporus betulinus* Fr. u. Benennung desselb.; siehe Polyporol.

Alkyläther: Beschreibg. einer Methode und eines Appar. zur quantit. Bestimg. der Methoxyl- und Äthoxylgruppe auf maßanalyt. Wege. A. Klemenc. 901 u. f.

Alkyle: Annahme der primären Bildg. freier Alkyle bei d. Einw. von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumverbdgg.; schmat. Darst. ihrer Reaktionen. E. Späth. 1967 u. f.

Alkyljodide: Angabe, daß Methyl- und Äthyljodid bei einer Temp. von ca. 800° praktisch vollkommen unter Abscheidg. von Jod zersetzt werden. A. Klemenc. 902.

Alkylmagnesiumhaloide: Über die Einwirkg. von Halogenalkylen auf solche unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1965 u. f.

Allylalkohol: Überführg. in β-Monochlorhydrin. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1071.

Alpenrosenblätter: siehe *Rhododendron ferrugineum* L.

Aluminiumacetat: Verhalt. bei Versuchen über zeitliche Hydrolyse u. Nachw., daß sich hierbei seine wässerige Lösg. nicht trübt und daß sich das elektr. Leitvermögen der letzteren nur minimal ändert. C. L. Wagner. 127 u. 128.

Aluminiumchlorid: Kondensationsmittel bei der Darst. chlorierter Benzoylbenzoesäuren. G. Egerer u. H. Meyer. 83, 86 u. 90.

— Kondensationsmittel bei der Überführung von Biphenylen-2, 2'-diessigsäurechlorid in 1, 6-Dioxypyren. R. Weitzenböck. 220.

— Angabe, daß die Verwendung von frischem, selbstbereitetem Al Cl_3 zum Verbacken von Helianthron der von käuflichem Material vorzuziehen ist. R. Scholl. 975.

Ameisensäure: Verteilung zwischen Wasser u. Schafwolle bei der Sorption durch letztere; Angabe eines neu berechneten x-Wertes der Boedecker'schen Verteilungsformel für diese Sre. G. v. Georgievics. 735 u. 737.

— Bildg. als Nebenprod. bei d. Oxydation des Colchicins mit $K_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4 zu Oxycolchicin. S. Zeisel u. A. Friedrich. 1182 bis 1185.

— Über d. Möglichkeit ihres Vorhandenseins in wässeriger, mit ultraviolettem Licht bestrahlter u. dadurch teilweise zersetzter Oxalsäurelösg. A. Kailan. 1212 u. 1213.

Ameisensäure: Tabellar. Darst. der Verteilg. dieser Sre. zwisch. Wasser u. Benzol. G. v. Georgievics. 1858.

1-*p*-Amidoazobenzolbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Einw. von *p*-Amidoazobenzol auf 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Ausb., Farbenreaktionen. Zus. L. Roslav. 1507—1508.

1-*p*-Amidoazobenzol-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. Farbe, Verh. geg. HCl, Löslkt., Schmelzp., Krystallf., Zus. Farbenreaktionen. M. Rebek. 1542—1543.

Amidobrom-β-resorcylsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimt. Zeit beim Koch. mit Wasser daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festgkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 381.

Amidogruppe: Über d. Einfl. der Anzahl u. Stellg. dieses Substituenten in den Oxybenzoesäuren auf die Festgkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 386 u. f.

— Über den Austausch der Estergruppe gegen die Amidogruppe. E. Philippi u. A. Uhl. 721 u. f.

— Angabe, daß diese an Stelle von aromat. gebund. Chlor mittels NH_3 ohne Katalysatoren selbst bei hohen Tempp. u. unter Druck nicht eingeführt werden kann. H. Meyer u. R. Beer. 1175—1176.

α_1-Amido-β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure: Kuppelg. mit Anilin u. mit *m*- u. *p*-Bromanilin zu Farbstoffen $C_{16}H_{12}N_3[SO_4]Na$, bezw. $C_{16}H_{11}N_3Br[SO_4]Na$. S. Weber. 250.

— Kuppelg. mit diazotiertem 1, 2, 4-Dibromanilin zu einem Farbstoff $C_{16}H_{10}N_3Br_2[SO_4]Na$. Derselbe. 251.

Amido-β-resorcylsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmten Zeit beim Kochen mit Wasser daraus, bezw. aus ihrem salzsauren Salz abgespaltenen Kohlendioxyds u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festgkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 380, 381 u. 387.

4-Aminoalizarin: Angabe, daß dessen Diazotierg. nicht ausführbar ist. Chr. Seer u. E. Karl. 631 u. 631, Anm. 3.

4-Aminoalizarindimethyläther: Darst. durch Redukt. des entspr. Nitroäthers mit Ammoniumsulfid, bezw. Natriumsulfid; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Ausb., Löslkt.; Farbenreaktionen; Überführg. in 4-Jodalizarindimethyläther. Chr. Seer u. E. Karl. 632, 640—641 u. 641, Anm. 1.

1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure: Darst. durch Umlagerg. von 2-Methyl-1-nitro-antrachinon beim Kochen mit alkohol. Kali; Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Löslkt., Lösgsfarben (1019—1020); Überführg. ins Calcium- u. Silbersalz, sowie in ihre Acetylverbindg. (1021); Überführg. durch Einwirkg. von Nitrobenzol u. Benzoylchlorid in 3, 4-Phtaloylbenzoyl-anthranilsäurelacton (1022), durch Einw. von Brom in

Eisessiglösg. in 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-carbonsäure (1022 bis 1023) durch Diazotierg. in konz. H_2SO_4 Lösg. in 1-Oxy-anthrachinon-2-carbonsäure (1023), bezw. durch Umsetzg. der Lösg. des Diazoniumsulfates mit KJ in 1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure (1024). R. Scholl. 1019 u. f.

α-Aminoäthan-α, α, β, β-tetracarbonsäureamid: siehe Asparagindicarbonsäuretetramid.

α-Aminoäthan-α, α, β, β-tetracarbonsäureäthylester: siehe Asparagindicarbonsäuretetraäthylester.

1-*p*-Aminoazobenzolanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Kochen von 1-Chloranisyl-2-oxynaphtoesremethylester-3 mit p-Aminoazobenzol; Schmelzp., Farbe, Krystallf., Löslkt., Ausb., Farbenreaktionen, Zus. F. Weishut. 1560—1561.

***o*-Aminobenzaldehyd:** Überführg. durch Diazotieren u. Umsetzg. der Diazoniumverbindg. mit KJ in *o*-Jodbenzaldehyd. R. Weitzenböck. 206.

1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-carbonsäure: Darst. durch Erhitz. von 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure in Eisessiglösg. mit Brom; Farbe; Krystallf.; Schmelzp.; Löslkt.; Lösgsfarbe in konz. H_2SO_4; Zus. R. Scholl. 1022—1023.

2-Amino-2, 4-dimethylpentan-4-ol-1-säurelacton: Überführg. dieses mittels Chloressigsäure ins Monochloracetat; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. des letzteren. M. Kohn. 1732 u. 1735—1736.

— Einw. von Benzylchlorid darauf unter Bildg. des entsprech. Benzylaminolactons. Derselbe. 1732 u. 1736.

— Einw. von Magnesiummethyljodid unter Bildg. von 4-Amino-2, 4, 5-trimethyl-2, 5-hexandiol u. von Magnesiumphenylbromid unter Bildg. von 5, 5-Diphenyl-2, 4-dimethylpentan-4-amino-2, 5-diol. Derselbe. 1732—1733 u. 1737—1738.

β-Aminokrotonsäureester: Einw. von konz. alkohol. NH_3 auf den β-carbäthoxylierten Ester nach Meister, wobei β-Amino-β-uramidobuttersäureester entsteht; Bildg. des β-Aminoesters beim Abbau des Uramidoesters durch heiße konz. Kalilauge; Ausb., Krystallf., Schmelzp., Zus.; Einwirkg. v. Harnstoff u. von konz. alkohol. NH_3 in der Hitze auf diesen, wobei β-Amino-β-uramidobuttersäureester erhalten wurde. E. Philippi. 1187 bis 1193.

***p*-Aminophenol:** Bildg. bei d. Einw. von Schwefelsesquioxyd auf Nitrobenzol; Identifizierg. A. Eckert. 1958—1959.

***p*-Aminophenol-2-sulfosäure:** Bildg. bei d. Einw. von Schwefelsesquioxyd auf Nitrobenzol; Identifizierg. A. Eckert. 1958—1959.

4-Amino-2, 4, 5-trimethyl-2, 5-hexandiol: Darst. durch Einw. von Magnesiummethyljodid auf 2-Amino-2, 4-dimethylpentan-4-ol-1-säurelacton; Siedep., Krystallf., Schmelzp., Zus.; Überführg. ins Monochloracetat; Löslkt., Schmelzp. Zus. des letzteren. M. Kohn. 1732 u. 1737—1738.

β-Amino-β-uramidobuttersäureester: Darst. nach Meister u. Nachw., daß dieser im Gegensatz zu Meisters Angaben in kalt. H_2O nicht unlösl. ist; Einw.

von Platinchlorwasserstoffsäure; Abbau des Esters durch heiße konz. Kalilauge zu β-Aminokrotonsäureester u. Wiederaufbau durch Einwirkg von Harnstoff auf diesen; Bildg. des Esters durch Erhitz. von β-Aminokrotonsäureester mit konz. alkohol. NH_3; Mechanismus dieser Reaktion. E. Philippi. 1187—1193.

o-Aminozimtsäure: Bildg. neben Carbostyril beim Erhitz. von o-Chlorzimtsäure mit NH_3 unter Druck bei Gegenw. von Kupfer; Methode zur Abscheidg. derselb.; Verschiedenheit d. Eigensch. dieser Säure u. der aus o-Nitrozimtsäure durch Reduktion erhaltenen stereoisomeren (?) Form; Beständigk. d. Säure an d. Luft u. beim Kochen mit H_2O u. HCl; Angabe, daß sie beim stärkeren Erhitz. mit NH_3 unter Druck in Carbostyril übergeht; Schmelzp. H. Meyer u. R. Beer. 1176—1178.

o-Aminozimtsäureäthylester: Überführung in o-Jodzimtsäureäthylester. R. Weitzenböck. 206.

Amoniak: Über die Möglichkeit durch NH_3 in der Kälte gefälltes $Fe(OH)_3$ ammoniakfrei zu bekommen. C. L. Wagner. 111.

— Über dessen Lösungsfähigkeit für Chromihydroxyd und dabei entstehende komplexe Chromammoniakverbindungg.; Abspaltbarkeit des NH_3 beim Kochen aus letzteren. M. Z. Jowitschitsch, 225 u. f.

— Angaben über das spez. Gew. des flüßig. Ammoniaks bei tief. Temp., über dessen Temp. unter Atmosphärendruck u. dessen Dampfdruck bei gew. Temp. R. Scholl, K. Holdermann u. A. Langer. 628, Anm. 1.

— Über den Verlauf d. Einwirk. von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäureäthylester. Dieselben. 624 u. f. u. E. Philippi u. A. Uhl. 717 u. f.

— Angabe, daß dieses ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren selbst bei sehr hoher Temp. u. starkem Druck nicht imstande ist, arom. gebund. Chlor zu substituieren. H. Meyer u. R. Beer. 1175—1176.

— Über dessen Anlagerg. an die Doppelbindg. des β-Uramidokrotonsäureesters u. über dessen Einwirkg. in der Hitze auf β-Aminokrotonsäureester unter Bildg. von β-Amino-β-uramidobuttersäureester. E. Philippi. 1191—1193.

Ammoniakadditionsprodukt des Dicarbintetracarbonsäureesters: siehe Asparagindicarbonsäuretetraäthylester.

Ammoniumchlorid: Angaben, wonach dessen Gegenwart die Löslkt. des Chromihydrates in Ammoniak entgegen einigen Literaturangaben wesentlich beeinflußt. M. Z. Jowitschitsch. 226 u. f.

Ammoniumfluorid: Verwendg. als Flußmittel bei der Synthese des Phenakits. C. Doelter. 1097.

Ammoniumformiat: Verwendg. von reinstem — zur Reduktion von Silbernitrat zu metallischem Silber. O. Hönigschmid. 288.

Ammoniummolybdat: siehe Molybdänsaures Ammonium.

Ammoniumsalz der Isocinchomeronsäure: Darst. des sauren Salzes zur Identifizierung von synthet. erhaltener Säure; Schmelzp. H. Meyer u. F. Staffen. 520.

Ammoniumsulfat: Elektr. Leitvermög. von Mischgg. aus 75% H_2SO_4+25% $(NH_4)_2SO_4$ verschiedener Konzentration. C. L. Wagner. 111.

— Verwendg. zur Ausfällg. des blauen Farbstoffes von *Crenilabrus pavo* aus seiner wässerig. Lösg.; Angabe, daß hiefür kein sauer reagierendes Salz verwendet werden darf. R. v. Zeynek. 537 u. f.

— Verwendg. als Fällungsmittel bei der Untersuchg. des Schleimes u. des Blaufarbstoffes (Zoocyanin) der Qualle *Rhizostoma Cuvieri*. Derselbe. 584 u. f.

Amylalkohol: Nachw., daß bei der Bestralg. von opt. akt. Gärgsamylalk. keine Änderg. des Drehungsvermög., wohl aber Säurebildg. u. wahrschl. auch Bildg. von H_2O erfolgt. A. Kailan. 1221 u. f.

— Über dessen beschleunigend. Einfluß auf d. Verlauf d. Phloroglucinreaktion der Pentosen. F. Wenzel. 1945.

Amylchlorid, tertiäres: Einw. von *n*-Propylmagnesiumbromid darauf in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1982.

Amylen: Bildg. bei der. Einw. v. Isoamylmagnesiumbromid auf Isoamylbromid. E. Späth. 1981.

Andirin: Angabe, daß dieses identisch ist mit Ratanhin u. die Zus. der β-*p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure besitzt. G. Goldschmiedt. 664.

Angelin: Angabe, daß dieses identisch ist mit Ratanhin u. die Zus. der β-*p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure besitzt. G. Goldschmiedt. 664.

Anhydride aromat. Sulfosäuren: Über ihre Bildg. (meist neben den Säurechloriden) bei der Einw. von Thionylchlorid auf arom. Sulfosäuren u. deren Salze (563—564); allg. Eigsch. derselben: Farbe, Krystallisationsfähigkt., Verh. geg. Reagentien u. beim Erhitzen, Löslkt. (567). H. Meyer u. K. Schlegl. 563 u. f.

Anhydrochloralhydrazin: Wahrscheinliche Bildg. eines Körpers ähnlicher Zusammensetzung bei d. Einw. von Hydrazinsalzen auf geschmolz. Chloralhydrat, dessen elementaranalytisch ermittelte Zus. allerdings um 2 H-Atome zu gering erscheint. G. Knöpfler. 769—770, 774—775.

1-Anilido-anthrachinon-2-carbonsäure: Darst. durch Erhitz. von 1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure mit Anilin; Löslkt.; Farbe; Krystallf.; Schmelzp.; Ausb.; Zus. R. Scholl. 1025, 1026.

1-Anilido-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. v. Anilin auf den analog. 1-Chlor- (bezw. 1-Brom-)-*p*-xylyl-2, 3-oxynaphtoeester; Schmelzp.; Farbe, Löslkt., Zus., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1539—1540.

Anilin: Diazotierg. u. Kuppelg. des Diazokörpers mit β-Naphtol-8-sulfosäure in Sodalösg. zu einem Farbstoff $C_{16}H_{11}N_2[SO_4]Na$. S. Weber. 248.

— Kuppelg. seines Diazotiergsprod. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure in Sodalösg. zu einem Farbstoff $C_{16}H_{10}N_2[S_2O_7]Na_2$ u. mit α_1-Amido-β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure zu einem Farbstoff $C_{16}H_{12}N_3[SO_4]Na$. Derselbe. 250.

Anilin: Verwendg. desselb. als Kochmittel bei Untersuch. des Einflusses der Substituenten auf die Beständgkt. der Carboxylgruppe in den substituierten Benzoesäuren. F. v. Hemmelmayr. 368 u. f., besond. 388.

1-Anilinoanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von Anilin auf 1-Bromanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3; Ausb., Farbe, Löslkt., Farbenreaktionen, Schmelzp., Zus., Überführg. ins Chlorhydrat. F. Weishut. 1559—1560.

— Teilweise Umwandlg. durch bloßes Kochen mit CH_3OH in das 1-Oxymethylanisylderivat. Derselbe. 1564—1565.

Anisaldehyd: Über dessen Kondensation mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester. F. Weishut. 1547 u. f.

1-Anisal-di-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Bildg. als Nebenprod. bei d. Kondensat. v. 2, 3--Oxynaphtoesäuremethylester u. Anisaldehyd in CH_3OH-Lsg. mittels HBr-Gas.; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Farbenreaktionen, Ausb., Zus. (K. Drechsler). F. Weishut. 1551—1552.

Anisalkohol: Darst., Siedep., Schmelzp., Umwandlg. in Anisyläther u. in Anisylbromid. E. Späth. 2000.

Anissäure: Angabe ihres maßanalyt. bestimmt. Methoxylgehaltes als Beleganalyse für die Brauchbarkeit einer neuen Methoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 909.

Anissäuremethylester: Angabe seines maßanalyt. bestimmt. Methoxylgehaltes als Beleganalyse für d. Brauchbark. einer neuen Methoxylbestimmungsmeth. A. Klemenc. 909.

Anisyläther: Über dessen Bildg. aus Anisalkohol., Schmelzp., Zus. E. Späth. 2000.

Anisylbromid: Über dessen Einw. auf Alkylmagnesiumhaloide in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 2001—2009.

— Darst. aus Anisalkohol + HBr; Siedep., Eigsch., Zus., Verh. b. Erhitz. Derselbe. 2000—2001.

Anode: Erklärg. der häufig beobacht. Aktivierg. derselb. bei d. Elektrolyse radioaktiver Elemente u. besonders der plötzl. auftretend. anodischen Abscheidg. von Thorium B bei sehr edlen Potentialen. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1594 u. f.

Anthrachinon der Trichlorbenzoylbenzoesäure: Darst. aus der Säure mittels konz. H_2SO_4; Identifizierg.; Farbe; Krystallf.; Schmelzp. St. Jarosch. 3.

Anthrachinon-2-carbonsäure: Bildg. durch Erhitz. von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure unter Jodabspaltg. R. Scholl. 1024.

α-Anthrachinonsulfosäure: Darst., Farbe, Eigsch., Schmelzp.; Überführg, durch Thionylchlorid in das Chlorid. H. Meyer u. K. Schlegl. 576.

β-Anthrachinonsulfosäure: Darst. aus dem Silber- bezw. Bleisalz; Umwandlg. durch Thionylchlorid ins Chlorid. H. Meyer u. K. Schlegl. 577.

α-Anthrachinonsulfosäurechlorid: Bildg. aus d. Säure durch Einwirk. von Thionylchlorid; Farbe, Eigsch., Schmelzp., Zus. H. Meyer u. K. Schlegl. 576.

β-Anthrachinonsulfosäurechlorid: Darst. aus d. Sre. mittels Thionylchlorid; Schmelzp. H. Meyer u. K. Schlegl. 577.

Anthraflavon: Angabe, daß sich bei d. Umlagerg. von 2-Methyl-1-nitro-anthrachinon in 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure ein schwarzes alkaliunlösl. Körpergemenge als Hauptprod. bildet, das möglicherweise aus einem Gemisch von amidierten Derivaten des Anthraflavons besteht. R. Scholl. 1019—1020.

Anthranilsäure: Über den Mechanismus der Umlagerg. von *o*-Nitrotoluol in Anthranilsäure; siehe *o*-Nitrotoluol.

Äpfelsäure: Bestimmg. der Säuremenge, die in einem gemess. Zeitabschnitt durch ultraviolette Strahlen in wässerig. Lösg. zersetzt wird. A. Kailan. 1213 u. f.

Apparate: Wägegläschen mit Thermometer tragendem Hohlstopfen. O. Hönigschmid. 286 u. 287.

— Abbildg. u. Beschreibg. des Apparates zur Schmelzg. u. Trockng. des zur Atomgewichtsbestimmg. verwendeten Radiumbromids im Luft-, Stickstoff- u. Bromwasserstoffstrom. Derselbe. 293—295.

— Schüttelgefäß zur Bestimmg. der Löslkt. der Ra-Emanation in Wasser. M. Kofler. 392.

— Fällungsschälchen aus Platin für mikroanalyt. Untersuchgg.; Abbildg., Anfertgg. u. Gebrauch derselb. J. Donau. 554—557.

— Beschreibg. und Abbildg. eines App. zur Herstellg. konz. Ozonlösgg. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 666 u. Tafel nach Seite 692.

— Beschreibg. u. Skizze eines solchen zur quantit. Einwirkg. einer Wasserstoffsuperoxyd-Ozon-Lösg. auf Kaliumbromid, bezw. -jodid. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 700.

— Beschreibg. u. Abbildg. eines Apparates zur Methoxyl- u. Äthoxylbestimmg. auf maßanalyt. Wege. A. Klemenc. 903—905.

— Beschreibg. der Apparatur (Spaltultramikroskop) zur Untersuchg. der Veränderg. der kolloidalen Teilchen in Lösungg., bei denen zeitliche Hydrolyse eintritt. C. L. Wagner. 932.

— Skizze, Beschreibg. u. Verwendunggsmöglichkt. eines Schmelzpunktbestimmungsapp. für hohe Temp. E. Schwinger. 977—979.

— Skizze, Beschreibg. u. Gebrauchsanweisg. eines solchen zur Messg. der Sublimationsdrucke von N_2O_5 auf statischem Wege (1029—1030) u. auf dynamischem Wege nach der Durchströmungsmethode (1035—1037). F. Russ u. E. Pokorny. 1029 u. f.

— Beschreibg. Gebrauchsanweisg. u. Skizze eines solchen zur Darst. von reinem N_2O_5 durch Destill. eines Gemenges von P_2O_5 u. konz. HNO_3 im Ozonstrom. Dieselben. 1053—1056.

— Beschreibg. eines solchen für Diffusionsversuche mit Colchicin. S. Zeisel u. K. v. Stockert. 1328.

— Beschreibg. u. Abbildg. eines elektrolyt. Reduktionsapp. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1667—1668.

Apparate: Skizze u. Beschreibg. einer verbesserten Form eines App. zur Darst. von primärem Titantrichlorid. F. Böck u. L. Moser. 1827—1833.

— Skizze u. Beschreibg. eines besonders adjustierten Calorimeters zur Bestimmg. d. Lösungswärme von $TiCl_3$ in seinen beiden Modifikationen u. von $TiCl_4$. Dieselben. 1834—1837.

Äquivalente Leitfähigkeit: siehe Leitfähigkeit.

***l*-Arabinose:** Über die Phloroglucinreaktion derselben; siehe Phloroglucin.

Arachinsäure: Darst. aus Oktodecyljodid mittels der *Na*-Malonestersynthese; Schmelzp.; Überfg. ins *Li*-salz u. Wiedergewinng. daraus; Zus.; H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1131—1132.

— Tabellar. u. kurvenmäßige Darst. ihrer Mischgsschmelzp. mit Lignocerinsäure. Dieselben. 1139 u. 1140.

— Abscheidg. aus Arachisöl u. Arachismargarine u. Identifizierg. derselben; tabellar. u. kurvenmässige Darst. ihrer Mischschmelzp. mit Stearinsäure u. Palmitinsäure. H. Meyer u. R. Beer. 1196 u. f.

Arachis hypogäa: Abscheidg. von Lignocerinsäure aus Arachisöl durch Fraktionierg. der *Li*-salze der gesätt. Fettsäuren desselb. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1114—1115.

— — siehe auch Erdnussöl.

Arachisöl: siehe Erdnussöl.

Arachisstearin: siehe Erdnussöl.

Armillaria mellea Vahl.: Qualitative Analyse dieser Pilzart. J. Zellner. 321—323.

Asparagindicarbonsäuretetraäthylester: Darst. aus Dicarbintetracarbonsäureäthylester u. alkohol., bezw. wässerig. Ammoniak bei gew. Temp.; Eigsch.; Ausb.; Löslkt.; Zus., Verh. gegen Säuren u. Alkalien; Angabe daß der Ester bei seiner Destill. im Vacuum sowie durch salpetrige Säure wieder in Ammoniak u. Dicarbintetracarbonsäureester zerfällt; Konstitution. R. Scholl, K. Holdermann u. A. Langer, 624—627.

— Bildg. u. Darst. durch Einwirkg. von NH_3 auf Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester in absol. alkohol. Lsg.; Ausb.: Eigsch.; Zus.; Abscheidg. eines grünen Öles daraus beim Zufügen von $NaNO_2$-Lsg.; Überführg. ins Chloroplatinat.; Löslkt.; Reaktion; quantit. Überführg. in Asparaginsäurechlorhydrat, bezw. freie Asparaginsäure durch Verseifg. u. Abspaltung von CO_2; Nachweis, daß dieser Ester bei längerer Einwirkg. von NH_3 in d. Kälte in Asparagindicarbonsäuretetraamid übergeht. E. Philippi u. A. Uhl. 721, 725—728.

Asparagindicarbonsäuretetramid: Darst. aus Dicarbintetracarbonsäureester u. flüßig. Ammoniak bei gewöhnl. Temp.; Aussehen; Krystallf.; Ausb.; Bildg. eines gelben krystallin. Körpers daneben; Zus. (W. Egerer); Geruch; Löslkt.; Verh. an d. Luft u. beim Erhitzen. R. Scholl, K. Holdermann u. A. Langer. 627—629.

Asparagindicarbonsäuretetramid: Bildg. bei d. Einw. von absolut. alkohol. NH_3 auf Dicarbintetracarbonsäureäthylester bei. gew. Temp.; Nachw., daß sich das Amid erst nach längerer Zeit aus dem als Zwischenprod. entsteh. Tetraäthylester bildet; Farbe; Krystallf.; Hygroskopizität; Ausb.; Zersetzlichkeit; Löslkt.; Zus. E. Philippi u. A. Uhl. 721, 725 u. 730—731.

Asparaginsäure: Quantit., Abscheidg. ihrer racemischen Form aus ihrem, aus dem Asparagindicarbonsäuretetraäthylester durch CO_2-Abspaltg. gewonnenen Chlorhydrat; Identifizierg. durch Schmelzp. Krystallf., Überführung ins Kupfersalz und durch Elementaranalyse. E. Philippi u. A. Uhl. 724 u. 728—729.

Asparaginsäurechlorhydrat: Quantit. Bildg. ihrer racemischen Form aus Asparagindicarbonsäuretetraäthylester durch Verseifg. der Estergruppen und Abspaltg. von CO_2; Verhalten beim Erhitzen; Zus.; Abscheidg. der freien Säure daraus durch KOH. E. Philippi u. A. Uhl. 724 u. 728 bis 729.

Asparaginsaures Kupfer: Darstg. zur Identifizierg. der aus Asparagindicarbonsäuretetraäthylester abgeschiedenen Asparaginsäure; Krystallf.; Zus.; Abscheidg. von Asparaginsäure daraus mittels H_2S. E. Philippi u. A. Uhl. 724 u. 729.

Äthan: Über dessen Bildg. u. Menge, die bei der Bestrahlg. von Propionaldehyd mit ultraviolett. Licht neben CO entsteht. A. Franke u. E. Pollitzer. 806.

— Über dessen Bildg. bei der Einwirkg. von durchdringend. *Ra*-Strahlen auf Äthylalkohol. A. Kailan. 1281.

— Über dessen Bild. bei der Einw. von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumhaloide in d. Wärme, u. zw.: CH_3MgJ+CH_3J (1975), C_2H_5MgBr+C_2H_5Br (1976—1977), CH_3MgJ+*n*-Propyljodid (1978), *n*-Propylmagnesiumjodid +C_2H_5J (1979), CH_3MgJ+tert Butylbromid (1980), CH_3MgJ +sek. Oktyljodid (1983), C_2H_5MgBr+sek. Oktylbromid (1984), CH_3MgJ +Cetyljodid (1987), CH_3MgBr+*m*-Methoxybenzylbromid (1998) u. CH_3MgBr+Diphenylbrommethan (2011). E. Späth. 1975 u. f.

Äthoxybenzidin: Überführg. in 3-Oxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure. M. Mudrovčić. 1432.

Äthoxylbestimmg.: Beschreibg. einer neuen Methode zur quantit. Bestimmg. dieser Gruppe auf massanalyt. Wege; Beschreibg. des hiefür dienenden Apparates; Beleganalysen; Fehlergrenzen der Methode u. Fehlerquellen derselb. A. Klemenc. 901 u. f.

α-Äthoxylignocerinsäure: Darst. durch Kochen der α-Bromlignocerinsäure mit Na-äthylat u. absol. Alkohol; Farbe, Krystallf., Schmelzp,, Löslk., Zus. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1120.

Äthoxymontansäure: Darst. durch Erhitz. der α-Brommontansäure mit alkohol. Natron u. Nachw., daß diese Reaktion quantit. verläuft; Farbe, Krystallf. Schmelzp., Löslkt., Zus. H. Meyer u. L. Brod. 1155—1156.

γ-Äthoxystearinsäure: Bildg. neben 4, 5-Ölsäure u. 3, 4-Ölsre. bei d. Einw. von alkohol. Kali auf γ-Jodstearinsre. A. Eckert u. O. Halla. 1821.

1-Äthoxy-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Einw. v. absol. C_2H_5OH auf den analog. 1-Chlor-*p*-xylyl-2, 3-oxynaphtoeester; Löslkt., Schmelzp., Krystallf., Zus., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1534.

Äthylalkohol: Über die Befreiung von reinstem, wasserfr. Alk. von gelöst. Luft u. über d. spezif. Gew. eines solch.; Nachw., daß absol. Alk. unter d. Einfl. der durchdring. Ra-Strahlg. zu Aldehyd u. Sre. oxydiert wird u. daß sich aus d. Alk. etwas H_2O abspaltet, dessen Bildg. durch die angenäherte Übereinstimmg. des H_2O-Gehaltes im bestrahlten Alk. nachgewiesen wird, wie er sich aus d. Dichte u. reaktionskinetisch durch Messg. d. Geschwdgkt. bestimmen läßt, mit der die durch HCl katalysierte Veresterg. mit Benzoesre. erfolgt. A. Kailan. 1273—1282.

— Über dessen beschleunigend. Einfl. auf d. Verlauf der Phloroglucinreaktion d. Pentosen. F. Wenzel. 1945.

Äthylbenzol: Bildg. bei d. Einw. von CH_3MgJ auf Benzylchlorid in d. Wärme; Siedep., Ausb. E. Späth. 1991—1992.

Äthyldiphenyläthan: Bildg. bei d. Einw. v. C_2H_5MgJ auf Diphenylbrommethan; Ausb., Siedep. E. Späth. 2012.

Äthyldiphenylmethan: Bildg. bei d. Einw. v. C_2H_5MgBr auf Diphenylbrommethan; Ausb. Siedep. Zus. E. Späth. 2012.

Äthylen: Bildg. bei d. Einw von Äthylmagnesiumbromid auf Bromäthyl in d. Wärme (1976—1977); desgl. bei d. Einw. v. C_2H_5MgJ auf *n*-Propyljodid (1978), von *n*-Propylmagnesiumjodid auf C_2H_5J (1979) und von C_2H_5-MgBr. auf sek. Äthylbromid (1984). E. Späth. 1976 u. f.

Äthylendiamin: Verwendg. in Form seines Bichlorhydrates zur Überführg. von Diacetonalkohol in das Diaminomonooxysäureanhydrid $C_9H_{18}O_2N_2$. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 781 u. 783.

Äthyljodid: siehe Alkyljodide.

Äthylmagnesiumbromid: Über dessen Einw. auf Halogenalkyle in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1976, 1983, 1993, 1997, 2003 u. 2009.

Äthylmagnesiumchlorid: Über dessen Einw. auf Halogenalkyle in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1995, 2003.

Äthylmagnesiumjodid: Einw. auf Diazoessigester. E. Zerner. 1619 u. 1628 bis 1629.

— Über dessen Einw. auf Halogenalkyle in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1978, 1994, 1995, 1997, 2003 u. 2112.

2-Äthyloktan: Bildg. bei d. Einw. von C_2H_5MgBr auf sekund. Oktylbromid. E. Späth. 1983—1984.

o-**Äthylphenol:** Bildg. neben Melilotsreanhydr. als Nebenprod. beim Erhitz. von Melilotsre.; Trenng. von ersterem. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1670—1671.

Äthylsulfonsäure: Umwandlg. ins Chlorid mittels Thionylchlorid. H. Meyer u. K. Schlegl, 577.

Atomgewicht: Revision des At.-Gew. des Radiums durch Analyse des $RaBr_2$, wobei das früher aus dem $RaCl_2$ ermittelte At.-Gew. Ra=225·97 bestätigt wurde. O. Hönigschmid. 283 u. f.

Ausfärbungen: Ausführg. solcher mit halogensubstituierten Azofarbstoffen u. Untersuchg. derselb. mittels des Kalab'schen Farbenanalysators. S. Weber. 253 u. 254.

— Ausführg. solcher auf Seide zum Zwecke der vergleichenden Untersuchg. der quantit. Methoden zur Farbstoffbestimmg. nach Knecht u. Pelet. H. Salvaterra. 268—269.

Autokatalyse: Nachweis, daß die katalyt. Wirksamkt. der H'-Jonen bei der durch Molybdänsre. beeinflußten Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion infolge der Bildg. von H'-Jonen bei der Sulfatreaktion zu einer autokatalytischen wird; über die Bedingg. zu einer Umkehrg. dieser positiven in eine negative Autokatalyse; Tabellarische u. graphische Darst. der Versuchsresultate und Einkleidg. derselben in Gleichungg. E. Abel. 841—855.

Azofarbstoffe: Darst. der Halogensubstitutionsprodd. einiger Azokombinationen und Feststellg. des Einflusses der Art, Stellg. u. Zahl der eingetret. Halogenatome auf die Eigsch. der Farbstoffe, wobei mit steig. Atomgew. der Halogene eine Zunahme der Licht- u. Waschechtheit der Nuance, sowie des Egalisier- und Färbevermögens beobachtet wurde; Ausfärbgsversuche. S. Weber. 243 u. f.

Azopyridin: Darst. durch Reduktion von Azoxypyridin; Ausb.; Krystallf.; Farbe; Schmelzp.; Löslkt.; Zus.; Redukt. zu Hydrazopyridin; Wirkg. auf d. Haut; F. Friedl. 764—765 u. 760, Anm. 2.

Azoxypyridin: Darst. durch Oxydation von β-Nitropyridin mit einer Lösg. von arseniger Sre. u. Ätznatron in Wasser; Ausb.; Farbe; Krystallf.; Schmelzp.; Bildg. neben anderen Körpern bei Verwendg. von Natriummethylat als Reduktionsmittel; Löslk.; Zus.; Wirkg. auf die Haut; Reduktion zu Azo- u. Hydrazopyridin. F. Friedl. 763—765 u. 760, Anm. 2.

B.

Barium: Über die Existenzmöglichkeit vierwertiger Bariumionen; Erwägung der Annahme, daß das Ion $Ba^{\cdots\cdot}$ die zu Tetrathionat führende Reaktion zw. Wasserstoffsuperoxyd u. Thiosulfat sowie die Reaktion zwischen H_2O_2 u. J'-Jonen in saurer Lösg. als Sauerstoff übertragender Zwischenreaktionskatalysator beschleunigt. E. Abel. 171 u. f.

— Über den Bariumgehalt der Radiumstandardpräparate; siehe Radiumstandard.

Barium: Über das Luminiszenzvermögen von Ba-präparaten, welche Bi oder Mn enthalten beim Erhitzen mit einer Wasserstoffflamme. J. Donau. 952.

— Darst. von reinem Metall nach Guntz durch Redukt. von chem. rein. Ba O mittels Al-Gries u. Abdestill. des freiwerd. Metalles im Vakuum; Angabe der günstigst. Bedingg. zur Erzielg. guter Ausb. an reinem Metall; Farbe, Beständgkt., Selbstentzündlkt. (1705—1706); Einwirkg. von N darauf in der Hitze unter Bildg. von Nitrid (1706) u. von H unter Bildg. von Hydrid (1709). F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1705 u. f.

Bariumacetat: Verwendg. dieses als Kondensationsmittel für *o*-Chlorbenzaldehyd nach der Perkin'schen Reaktion u. Vergleich der dadurch erzielten Ausb. an *o*-Chlorzimtsäure mit den bei Verwendg. anderer Acetate erhaltenen Säuremengen. H. Meyer u. R. Beer. 653 u. 656.

— Löslkt. in Essigsäure; Bestimmg., sowie tabellar. u. graphische Darst. der spezif. u. äquival. Leitfähigkt. verschied. konzentrierter Lösgg. dieses Acetates bei verschied. Temp. u. Nachw. daß hier wie bei den Alkaliacetaten ein Minimum und Maximum der Äquivalentleitfähigkt. besteht, zwischen denen die letztere mit steigender Verdünnung abnimmt; Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkt. dieses Acetates. K. Hopfgartner, 1320 u. 1322—1325.

Bariumchlorid: Angabe, daß das seinerzeit zur Atomgew. Bestimmung des Radiums verwendete Radiumchlorid praktisch frei von Bariumchlorid war. O. Hönigschmid (284—285).

Bariumhydrid: Darst. durch Erhitz. von Ba-Metall im H-Strom; Zus., Eignsch.; Einw. von N darauf in mässig. Hitze, wodurch zum Unterschied von CaH_2 u. SrH_2 keine lichtempfindl. Substanz (unreine Imide) entsteht; bei höh. Temp. (etwa 650° C.) Nitridbildg. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1708—1710.

Bariumionenkatalyse: Ihre Abhängigkeit von der Konzentration der Bariumionen (173, 176 u. 185); Betrachtg. dieser als Zwischenreaktionskatalyse (172 u. f., besonders 186—191); Nachweis, daß ihre Geschwindigkt. durch Zusatz von Alkalisalzen herabgesetzt wird (178 u. 187). E. Abel. 172 u. f.

Bariumjodid: Ermittlg. der Mengen dieses Salzes, die in einem gemessenen Zeitabschnitt durch ultraviolette Strahlen, bezw. durchdringende Ra-Strahlen in neutraler u. salzsaurer Lösg. zersetzt werden und Bestimmung des Verhältnisses zw. d. Zersetzungsgschwdgkt. u. d. Wasserstoffionen — bezw. Salzkonzentration; verzögernder Einfluß des Luftsauerstoffes auf die Zersetzg. A. Kailan. 1231 u. f. u. 1248 u. f.

Bariumnitrid: Darst. durch Erhitz. von Ba-Metall im N-Strom; anzuwendende Temp. hiefür; Zus; Farbe; Einw. von H darauf unter Abscheidg. von N u. NH_3 u. teilw. Bildg. von Hydrid; Bildg. aus $BaH_2 + N$ bei etwa 650 ° C. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1706—1708 u. 1710.

Bariumsulfat: Angabe, daß geglühtes Bariumsulfat ein geringeres Adsorptionsvermögen besitzt u. leichter ausgewaschen werden kann, als ungeglühtes. J. Donau. 559, Anm.

Bariumtetrajodid: Diskussion der Frage nach seiner Existenzmöglichkt. E. Abel. 172.

Baumwollscharlach extra: Zus.; Bestimmung seines Reinheitsgrades durch Titration mit Titantrichloridlsg. nach Knecht u. mit Methylenblaulsg. nach Pelet (265); vergleichende Untersuchg. der Brauchbarkt. dieser beiden u. der kolorimetrischen Methode zur Bestimmung der Flotte dieses Farbstoffes u. seiner auf Seide fixierten Menge (275). H. Salvaterra. 265 u. 275.

Behensäure: Schmelzp. u. Mischschmelzp. mit Isobehensäure (1126 u. 1127); Darst. d. Reduktion von Erucasre im Wasserstoffstrom mittels erhitzt. Nickelbimsstein; Einfluß der Reinheit der Erucasre u. der Wirksamkeit des Katalysators auf den Schmelzp. der gebildeten Behensäure (1127 bis 1128); Überführg. ins Chlorid, in den Methylester u. ins Amid (1128 bis 1129). H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1126 u. f.

Behensäureamid: Darst.; Eigsch.; Krystallf.; Schmelzp.; Reduktion mittels Na in Amylalkohol zu Dokosylalkohol. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1129.

Behensäurechlorid: Darst. mittels Thionylchlorid; Siedep.; Farbe; Krystallf.; Zus.; Überführg. in den Methylester u. ins Amid. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1128—1129.

Behensäuremethylester: Schmelzp. u. Mischschmelzp. mit Isobehensäuremethylester (1125); Darst. aus dem Chlorid u. Methylalkohol; Aussehen, Krystallf., Schmelzp., Zus., Überführg. ins Amid (1128—1129). H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. (1125, 1128—1129.

Benzalazin: Angabe, daß bei d. Einwirkg. dieses auf geschmolz. Chloralhydrat eine Verbdg. $C_9\ H_9\ O\ N_2\ Cl_3$, (bzw. durch Austritt von 2 Atomen H) $C_9\ H_7\ O\ N_2\ Cl_3$ entsteht, die ein Furodiazolderivat (?) vorstellt; Diskussion ihrer Konstit.; Verh. geg. KOH, wodurch in d. Wärme 1 Mol. HCl abgespalten wird; Eigsch.; Schmelzp.; Zus. dieser Verbdg. G. Knöpfer. 771—772 u. 776—777.

Benzaldehyd: Vergleichende Betrachtg. des Verlaufes u. der Ausb. der Perkin'schen Reaktion bei Verwendg. dieses Aldehyds u. seines *p*-Dimethylamino-, *o*-Chlor-, *o*-Jod- u. *o*-Nitroderivates u. Nachweis, daß die Ausb. bei Verwendg. der drei letzteren Derivate besser, bei der des *p*-N $(CH_3)_2$ — Derivates schlechter sind, als bei Verwendg. von gewöhnl. Benzaldehyd; Einfluß des Kations des Acetats ($Na^{\cdot}$ u. $K^{\cdot}$) auf den Reaktionsverlauf. H. Meyer u. R. Beer. 651—652.

— Kondensat. zu Zimmtsre. mittels Kaliumacetat u. Eisessig bei Ausschluß von Essigsäureanhydrid, Dieselben 655.

— Nachw., daß sich dieser auch bei Luft- u. Lichtabschluß zum geringen Teil zur Säure oxydiert; Verhalten bei d. Bestrahlg. mit ultraviolett. Licht. A. Franke u. E. Pollitzer. 808.

Benzaldehydphenylhydrazon: Bildg. bei d. Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Diazomethan; Krystallf.; Schmelzp.; Verhalten am Licht; Zus.; Ausb.; Reaktionsmechanismus. E. Zerner. 1634—1636.

1, 2-Benzanthrachinon: Angabe, daß dieses durch Einw. von α-Naphtoyl-*o*-benzoesäurechlorid auf Naphtalin in d. Hitze entsteht. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1494.

***meso*-Benzdianthron:** Bemerkg. über die Struktur u. das opt. Verhalt. desselben. R. Scholl. 973—974.

Benzoesäure: Beziehg. zw. d. Stärke dieser Säure und ihrer Sorbierbarkeit durch Schafwolle. G. v. Georgievics, 738 u. 739.

— Messg. der Veresterungsgeschw. derselb. mit Äthylalkohol zum Zwecke d. Bestimmg. der aus letzterem unter d. Einfluß von durchdring. Ra-Strahlen abgespalt. H_2O-Menge. A. Kailan. 1275—1280.

Benzoesäureäthylester: Angabe seines maßanalyt. bestimmten Äthoxylgehaltes als Beleganalyse für die Brauchbarkt. einer neuen Äthoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 910.

Benzol: Kondensat. mit Chlorphtalsäureanhydrid durch $AlCl_3$ zu Benzoyl-4-chlorbenzoesäure. G. Egerer u. H. Meyer. 83.

— Bildg. neben anderen Kohlenwasserstoffen bei d. Einw. von C_6H_5 MgJ auf γ-Jodpentan. E. Späth. 1990.

***o*-Benzoldisulfochlorid:** Darst., Redukt. mit Sn +konz. HCl zu Dithiobrenzcatechin, wobei als Nebenprod. eine rote Sn-Verbdg. des Dithiobrenzcatechins erhalten wurde. J. Pollak. 1676—1679.

Benzolsulfonamid: Bildg. aus Benzolsulfosäureanhydrid u. Ammoniak; Schmelzp. H. Meyer u. K. Schlegl. 570.

Benzolsulfonsaure Salze: Bildg. des Ammoniumsalzes neben Benzolsulfonamid bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzolsulfosäureanhydrid; Angabe, daß das Na- u. K-Salz von Thionylchlorid auch beim Kochen nicht angegriffen wird, während das Ag-Salz hierbei ausschließl. Benzolsulfosäurechlorid liefert. H. Meyer u. K. Schlegl. 570—571.

Benzolsulfosäure: Überführg. mittels Thionylchlorid ins Anhydrid, neben Chlorid. H. Meyer u. K. Schlegl. 569.

Benzolsulfosäureanhydrid: Angabe, daß das in der Literatur (Beilstein) bisher als solches registrierte Produkt nichts anderes als wasserfr. Benzolsulfosre vorstellt. (564); Verh. gegen Wasser (567); Darst. aus d. Säure mittels Thionylchlorid; Eigsch.; Schmelzp.; Überführg. in Benzolsulfonamid u. Benzolsulfonsäure, sowie in den Methyl- u. Äthylester (569—570). H. Meyer u. K. Schlegl. 564 u. f.

Benzolsulfosäurechlorid: Bildg. neben dem Anhydrid bei d. Einw. von Thionylchlorid auf d. freie Säure. H. Meyer u. K. Schlegl, 570.

Benzoltrisulfosäure: Über Schwierigkeiten bei ihrer Darst. H. Meyer u. K. Schlegl. 563.

Benzophenon: Kondensation mit Tetramethyldiamidobenzhydrol bei Gegenw. von konz. H_2SO_4 zu einer Leukobase; Farbe; Eigsch.. S. Fischl. 342, Anm. 1.

2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure: Bildg. als Nebenprod. bei der Kondensat. der Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren mittels konz. H_2SO_4; Methode zur Darst.; Schmelzp.; Eigsch.; Löslkt. ihres Na- u. K-Salzes; Löslkt. der Säure; Zus.; Reduktion zu 2-Benzylanthracen-3-carbonsäure. E. Philippi. 706 u. 710—711.

***o*-Benzoylbenzoesäure:** Angabe, daß bei d. Einw. von Phenylmagnesiumbromid statt des erwarteten Phtalophenons nur ölige Reaktionsprodukte erhalten werden. A. Ostersetzer. 795—796.

— Überführg. durch Methylmagnesiumjodid in Methylphenylphtalid. Derselbe. 796.

Benzoylbenzoesäuren: Darst. einiger neuen Säuren u. ihrer Derivate (75 u. f.); Bestimmg. ihrer Molekularrefraktion (91—93). G. Egerer u. H. Meyer. 75 u. f.

Benzoylbenzoesäureäthylester, normaler: Darstellungsweisen; Krystallf. (Thoma); Verh. geg. H_2SO_4 (78 u. 79); Bildg. sowohl aus normalem, wie aus ψ-Methylester durch Kochen mit Äthylalkohol u. Thionylchlorid oder konz. H_2SO_4; Reaktionsdauer (79); Rückbildg. des normalen Methylesters daraus durch Kochen mit Methylalkohol u. Thionylchlorid oder konz. H_2SO_4; Reaktionsdauer (79). G. Egerer u. H. Meyer. 78 u. 79.

Benzoylbenzoesäure-ψ-äthylester: Darst. aus d. Säure mittels Thionylchlorid u. Äthylalkohol; Eigsch.; Krystallf.; Schmelzp.; Zus. (77 u. 78); Farbenreaktion mit H_2SO_4 (79); Rückbildg. des normalen Methylesters daraus durch Kochen mit Methylalkohol u. Thionylchlorid oder konz. H_2SO_4; Reaktionsdauer (79). G. Egerer u. H. Meyer. 77—79.

Benzoylbenzoesäuremethylester, normaler: Darst.; Bildg. durch Umwandlg. des isomeren Pseudoesters; Schmelzp.; Eigsch. (77); Umwandlg. in den normalen Äthylester (79); Bildg. durch Umlagerg. d. isomer. Äthylesters beim Kochen mit Methylalkohol u. Thionylchlorid oder konz. H_2SO_4; Reaktionsdauer (79); Bestimmg. der Molekularrefraktion (91 u. 92). G. Egerer u. H. Meyer. 77 u. f.

Benzoylbenzoesäure-ψ-methylester: Darst. aus d. Säure mittels Thionylchlorid u. Methylalkohol; Ausb.; Schmelzp.; Umwandlg. in den isomeren normalen Ester (77); Umwandlg. in den normalen Äthylester (79); Bestimmg. der Molekularrefraktion (91 u. 92). G. Egerer u. H. Meyer. 77.

Benzoyl-4-chlorbenzoesäure: Darst. durch Kondens. von Chlorphtalsäureanhydrid u. Benzol mittels $AlCl_3$; Löslkt.; Schmelzp.; Zus. (83); Struktur (76 u. 87); Überführg. in β-Chloranthrachinon durch H_2O-Abspaltg. mittels konz. H_2SO_4 (84); Farbenreaktion mit konz. H_2SO_4 (85). G. Egerer u. H. Meyer. 76, 83 u. f.

Benzoyl-4-chlorbenzoesäuremethylester, normaler: Gewinng.; Schmelzp.; Zus., Krystallf. (Thoma); Verseifg. mit alkohol. Kali. G. Egerer u. H. Meyer. 84—85.

Benzoyl-4-chlorbenzoesäure-ψ-methylester: Gewinng. aus Benzoylchlorbenzoylchlorid; Eigsch.; Schmelzp.; Zus.; Umlagerg. in den normalen Ester; Farbenreaktion mit konz. H_2SO_4. G. Egerer u. H. Meyer. 84 u. 85.

Benzoylchlorbenzoylchlorid: Farbe, Krystallf., Schmelzp.; Umwandlg. in den Pseudoester der Benzoyl-4-chlorbenzoesäure u. in β-Chloranthrachinon. G. Egerer u. H. Meyer. 84.

Benzoylderivat des α, β'-Diaminopyridins; Darst.; Farbe; Krystallf., Schmelzp., Löslkt. H. Meyer u. F. Staffen. 533.

1-Benzylaminoanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Erhitz. von 1-Chloranisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 mit Benzylamin in C_6H_6-Lösg.; Farbe, Schmelzp.; Löslkt.; Farbenreaktionen; Ausb.; Zus. F. Weishut. 1561—1562.

1-Benzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von Benzylamin auf 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3; Farbe; Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Farbenreaktionen, Zus.; Umwandlg. ins Chlorhydrat. L. Roslav. 1509—1510.

1-Benzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-chlorhydrat: Darst. aus d. Ester mit HCl-Gas; Ausb.; Krystallf., Schmelzp., Zus. L. Roslav. 1510—1511.

2-Benzylamino-2, 4-dimethylpentan-4-ol-1-säurelacton: Bildg. bei d. Einw. von Benzylchlorid auf d. Lacton der 2-Amino-2, 4-dimethylpentan-4-ol-1-säure; Nachw. durch Überführg. ins Pikrat u. in die entsprech. Nitrosoverbdg. M. Kohn. 1732 u. 1736—1737.

2-Benzylanthracen-3-carbonsäure: Darst. durch Reduktion der 2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure mit ammoniakal. Zinkstaub u. Kupferlösg.; Ausb.; Schmelzp. Zus. E. Philippi. 711.

Benzylbromid: Abspaltung neben Tetronsäure aus Bromacetessigsäurebenzylester bei der Destill. des letzteren im Vakuum; Identifizierg. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1886—1888.

Benzylchlorid: Einwirkg. von CH_3MgJ. von C_2H_5MgBr u. von C_2H_5MgJ darauf in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1991, 1993 u. 1994.

Benzylhydrazin: Einw. von Formaldehyd darauf; E. Zerner. 1617 u. 1630.

Benzylhydrazon des Formaldehyds: siehe Formaldehydbenzylhydrazon.

Benzylidenacetoxim: Nachw., daß bei d. Einw. von P_2O_5 auf Benzylidenacetoxim außer Isochinolin auch α-Methylchinolin entsteht. H. Bürstin. 1444 u. f.

Benzyljodid: Darst.; Einw. von $C_2H_5Mg\,J$ darauf in d. Wärme unter Bildg. von *n*-Propylbenzol, Dibenzyl u. 1, 2, 3-Triphenylpropan. E. Späth. 1995.

Benzylmagnesiumchlorid: Einw. auf Diazomethan unter Bildg. von Formaldehydbenzylhydrazon (?) u. Dibenzyl. E. Zerner. 1616—1617 u. 1629.

— Einw. auf *p*-Methoxybenzylbromid unter Bildg. von 1-*p*-Methoxyphenyl-2-phenyläthan. E. Späth. 2009.

1-Benzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterchinoliniumchlorid: Wahrscheinl. Bildg. bei d. Einw. von Chinolin auf 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3; Eigsch.; Verhalt. geg. Reagentien. L. Roslav. 1517.

1-Benzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterpyridiniumchlorid: Darst. durch Einw. von Pyridin auf 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester in Benzol-Lösg.; Eigsch., Zersetzgsp., Löslkt., Farbenreaktionen, Zus.; Einwirkg. von Ag_2O darauf, wodurch 1-Hydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 erfolgt.; Nachw., daß durch Einw. von Alkalien oder Säuren neben der Hydroxyverbdg. auch α, β-Diphenyl-α, β-di-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-äthan entsteht. L. Roslav. 1514—1516.

Benzylphenylhydrazon des *o*-Jodphenylacetaldehyds: Darst.; Krystallf.; Schmelzp.; Zus.; Verh. beim Erhitz. m. Kupferpulver. R. Weitzenböck. 213—214.

Bernsteinsäure: Angabe eines neu berechneten x-Wertes der Boedecker'schen Verteilungsformel für diese Säure. G. v. Georgievics. 737.

— Bestimmg. der Säuremenge, die in einem gemessenen Zeitabschnitt durch ultraviolette Strahlen in wässeriger Lösg. zersetzt wird. A. Kailan. 1213 u. f.

— Nachw., daß diese in wässerig. Lösg. unter dem Einfl. der durchdringend. Ra-Strahlg. keine nennenswerte Zersetzg. u. keine Änderg. d. Leitfähigkeit u. der Dissoziationskonstante erleidet. A. Kailan. 1282—1287.

Berylliumacetat: Darst. des reinen Salzes; Bestimmg. seiner Löslkt. in Essigsäure; Bestimmg. u. tabellar. Darst. der spezif. u. äquival. Leitfähigkt. verschied. konzentrierter Lösgg. dieses Acetates bei verschied. Temp. u. Nachweis, daß die gefund. Werte sich von d. Leitfähigkt. der reinen Essigsäure nur wenig unterscheiden. K. Hopfgartner. 1319—1321.

Berylliumcarbonat: Verwendg. zur Synthese von Euklas u. Leukophan. C. Doelter. 1098.

Berylliumnitrat: Verwendg. zur Synthese von Phenakit durch Zusammenschmelzen mit SiO_2. C. Doelter. 1096.

Berylliumsilicate: Über die Möglichkt. der Synthese von Bertrandit, Phenakit, Euklas u. Leukophan. C. Doelter. 1095—1099.

Bienenwachs: Verwendg. als Reinigungsmittel für Thionylchlorid. H. Meyer u. K. Schlegl. 569.

Biphenylen-2-carbinol-2'-carbonsäure: Bildg. ihres Lactons aus Diphenaldehyd. R. Weitzenböck. 209.

2, 2'-Biphenylendiacetaldehydtetramethylacetal: Darst. aus *o*-Jodphenylacetaldehyddimethylacetal durch Erhitz. mit Kupfer; Siedep.: Farbe; Geruch; Ausb.; Zus.; Verseifg. zu 4, 5-6, 7-Dibenz-Δ-1, 4, 6-cycloheptatrien-1-aldehyd. R. Weitzenböck. 199 u. 214—215.

2, 2'-Biphenylendiacrylsäure: Bildg. bei der Kupferschmelze des o-Jodzimtsäuremethylesters neben Phenanthren; Schmelzp., Ausb. (197 u. 205); Darst. aus Diphenaldehyd durch Kochen mit Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid; Krystallf.; Verh. b. Erhitz.; Schmelzp.; Ausb.; Zus.; Umwandlg. ins Amid (198, 208—209). R. Weitzenböck. 197 u. f.

2, 2'-Biphenylendiessigsäure: Darst. aus Iminocyandibenzcycloheptadien durch Kochen m. alkohol. Kali; Farbe; Krystallf.; Schmelzp.; Zus.; Darst. aus 2, 2'-Dicyanomethylbiphenyl durch Erhitz. m. konz. HCl; Ausb. R. Weitzenböck. 202, 218—219.

— Kondens. mittels Chlorzink zu 1, 6-Dioxypyren (203 u. 219); Überführg. mittels Thionylchlorid in das Chlorid u. Kondens. dieses mittels Al Cl_3 zu 1, 6-Dioxypyren (203 u. 220). Derselbe. 203, 219 u. 220).

Biphenylen-2, 2'-diessigsäurechlorid: Darst. aus d. Säure mittels Thionylchlorid; Zus.; Kondens. mittels Al Cl_3 zu 1, 6-Dioxypyren. R. Weitzenböck. 220.

1, 4-Bisnitrophenyl-1, 2, 4-dihydrotriazol: Wahrscheinl. Bildg. dieses Körpers bei der Einw. von *p*-Nitrophenylhydrazin auf überschüss. Formaldehyd in d. Wärme; Farbe, Löslkt., Schmelzp., Bereitgsvorschrift, Zus., Struktur, Verh. geg. Reagentien. E. Zerner. 957—961.

o-Bitolyl: siehe 2, 2'-Dimethylbiphenyl.

Blei: Über eine Methode zur Trenng. dieses u. des Radium *D* von Polonium. F. Paneth. 401—402.

— Über negativ verlaufene Versuche zur Trenng. des Radium *D* von Blei. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1393; siehe auch Radium *D*.

— Nachw., daß sich Ra *D* an Pb addieren läßt u. daß dieses infolge des stets gleichen Konzentrationsverhältnisses Ra *D* : Pb als „radioaktiver Indikator" des Bleies außerordentlich kleine Stoffmengen des letzteren qualit. u. quantit. zu bestimmen gestattet; Bestimmg. der Löslkt. von Pb CrO_4 u. von Pb S in H_2O nach dieser Methode. Dieselben. 1401—1406.

— Nachw., daß die Zersetzgsspanng. dieses Elementes mit der von Radium *D* u. Thorium *B* zusammenfällt u. daß die elektrochem. Abscheidg. des Th *B* durch Pb zurückgedrängt wird. Dieselben. 1594 u. f.

Bleiacetat: Kondensationsmittel für *o*-Chlorbenzaldehyd nach der Perkinschen Reaktion u. Vergleich der dadurch erzielten Ausb. an *o*-Chlorzimtsäure mit den bei Verwendg. anderer Acetate erhaltenen Säuremengen. H. Meyer u. R. Beer. 653 u. 656.

Bleichromat: Bestimmg. seiner Löslkt. in H_2O bei 25° C mit Hilfe von Radium *D* als „radioaktiver Indikator". F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1402—1403.

Bleisalz des *p*-Dioxyphtalimids: Darst., Farbe. Krystallf., Zus. K. Brunner. 923.

— der *p*-Dioxyphtalsäure: Darst., Löslkt., Krystallf., Zus. Derselbe. 925.

Bleisulfid: Bestimmg. seiner Löslkt. bei 25° C. in H_2O u. in mit H_2S gesättigt. H_2O mit Hilfe von Radium *D* als „radioaktiver Indikator". F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1403—1405.

Boedecker'sche Verteilungsformel: Nachw., daß das x dieser Formel einen charakterist. Ausdruck des Sorptionsvorganges darstellt und daß die für die Adsorption charakterist. Sorptionshemmung eine Funktion dieser x-Werte ist; tabellar. Übersicht über neu berechnete x-Werte einiger anorg. u. org. Säuren u. Nachweis, daß diese der Stärke der Säuren parallel laufen. G. v. Georgievics. 733 u. f.

Braunkohlenbitumen: Über den Gehalt desselben an Montanwachs, bezw. Montansäure. H. Meyer u. L. Brod. 1145.

Braunkohlenteerparaffin: Abscheidg. von Lignocerinsäure daraus durch Extraktion mit Petroläther bezw. Alkohol u. Fraktionierg. der Li-salze der in den Extraktionsprodd. enthalt. gesätt. Fettsäuren. H. Meyer L. Brod u. W. Soyka. 1115—1117.

Brenzkatechin-*o*-carbonsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit beim Koch. mit Anilin daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituiert. Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 370.

— Angabe, daß bei d. Einwirkg. von konz. HNO_3 auf diese lediglich Oxalsäure entsteht. Derselbe. 816.

Brom: Darst. von reinstem, durch Zersetzg. von Natriumbromid u. -bromat mittels Schwefelsäure; Katalytisch bewirkte Vereinigg. mit Wasserstoff zu HBr. O. Hönigschmid. 288.

— Über den Einfluß der Anzahl u. Stellg. dieses Substituenten in den Oxybenzoesäuren auf die Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 384 u. f.

— Angabe einer Methode zur quantit. Bestimmg. dieses Elementes in Bromessigsäureestern. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1875.

Brom....: siehe auch Monobrom.

***p*-Brom....:** siehe auch Parabrom.

Bromacetessigsäure: Bildg. neben Butylen durch Zersetzg. des γ-Bromacetessigsäureisobutylesters bei dessen Destill. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1879.

γ-Bromacetessigsäureäthylester: Bildg. bei d. Einw. von bromessigs. Methyl auf die Mg-Verbdg. des bromessigs. Äthyls; Ausb., Siedep., Zus. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1872—1873.

γ-Bromacetessigsäurebenzylester: Bildg. dieses bei d. Einw. von bromessigs. Methyl auf d. Mg-Verbdg. des Bromessigsäurebenzylesters u. Zerfall desselb. bei d. Vakuumdestill. in Benzylbromid u. Tetronsäure. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1886—1888.

γ-Bromacetessigsäureisobutylester: Bildg. bei d. Einw. von bromessigs. Methyl auf die Mg-Verbdg. des Bromessigsäureisobutylesters; Ausb., Eigsch., Nachw., daß dieser bei der Destill. im Vakuum teilweise zerfällt in Bromacetessigsäure, Butylen, Monobromaceton u. CO_2. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1877—1880.

γ-Bromacetessigsäureisopropylester: Bildg. durch Einw. von bromessigs. Methyl auf die Mg-Verbdg. des Bromessigsäureisopropylesters nach Grignard; Siedep., Zus., Ausb., Eigsch. Löslkt., Farbenreaktion mit $FeCl_3$. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1875—1877.

Bromacetessigsäuretrimethylcarbinolester: Wahrscheinl. Bildg. dieses bei der Einw. von bromessigs. Methyl auf die Mg-Verbdg. des bromessigs. Trimethylcarbinols. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1884—1885.

1-Bromanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Kondensat. v. Anisaldehyd u. 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester mit HBr-Gas; Farbe Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Farbenreaktionen, Ausb., Zus. F. Weishut. 1550—1551.

— Austausch seines Bromatomes geg. d. OH-Gruppe unter Bildg. d. entsprech. 1-Hydroxyanisylprod. u. Angabe der hiebei gemess. Umsetzgs.-geschwdgkt. u. d. beobacht. Änderg. d. Lösgsfarbe. Derselbe. 1553—1554.

— Überführg. in d. entsprech. 1-Anilinoanisyl-2-oxynaphtoesäureester. Derselbe. 1559.

Bromäthyl: Einw. v. Äthylmagnesiumbromid darauf in d. Wärme unter Bildg. von Äthan, Äthylen u. *n*-Butan (?). E. Späth. 1977.

Brombenzoesäuren: Verhalt. d. *o*- u. *m*-Säure beim Erhitz. mit Ätzbaryt unter Druck. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1669.

Brombenzol: Einw. von Phenylmagnesiumbromid darauf in d. Wärme unter Bildg. v. Diphenyl. E. Späth. 1991.

5-Bromcumarin: Bildg. neben Brommelilotsäure bei d. Einw. von Brom auf Melilotsäureanhydrid; Schmelzp., Zus., Identifizierg. durch Darst. aus 1, 2, 5-Bromsalicylaldehyd d. Erhitz. mit K-acetat u. Essigsäureanhydrid; Eigsch.; Darst. d. Einw. von Brom auf Brommelilotsäureanhydrid; Ausb. G. Lasch. 1660—1661 u. 1663—1664.

Bromdinitro-α-resorcylsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit b. Koch. m. Wasser daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituiert. Benzoesäuren hinsichtlich der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festgkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 379 u. 386.

Bromessigsäureanhydrid: Darst. aus bromessigs. Na und Bromacetylbromid durch Destill., Siedep., Eigsch., Überführg. durch Erhitz. mit Trimethylcarbinol in Bromessigsäuretrimethylcarbinolester. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1882.

Bromessigsäureäthylester: Einw. von Mg auf diesen in äther. Lösg. u. Nachw., daß hier im Gegensatz zum Methylester nahezu vollständg. Lösg. des Mg erfolgt.; Einw. vom bromessigs. Methyl auf diese Mg-verbdg. unter Bildg. von γ-bromacetessigs. Äthyl. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1872—1873.

— Einw. von Methylacetat auf dessen Mg-Verbdg. in Ätherlösg. unter Bildg. von Acetessigäther. Dieselben. 1890.

Bromessigsäurebenzylester: Darst. durch Veresterg. der Säure mit Benzylalkohol durch HCl-Gas; Siedep., Eigsch.. Zus., Einw. von Mg darauf in äther. Lösg. u. Einw. von bromessigs. Methyl auf die so erhalt. Mg-Verbindg. unter Bildg. von Bromacetessigsäurebenzylester, bezw. von Benzylbromid u. Tetronsäure als Spaltungsprod. des letzteren. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1885—1888.

— Einw. von Methylacetat auf dessen Mg-Verbdg. unter Bildg. von Acetessigsäurebenzylester. Dieselben. 1889—1890.

Bromessigsäureisobutylester: Darst durch Veresterg. d. Säure mit Isobutylalkohol u. konz. H_2SO_4; Siedep., Ausb., Eigsch., Zus.; Einw. von Mg darauf in äther. Lösg. u. Einw. von bromessigs. Methyl auf diese Mgverbdg. unter Bildg. von Bromacetessigsäureisobutylester, der sich bei der Destill. im Vakuum teilweise zersetzt unter Bildg. von Bromacetessigsäure, Butylen, Monobromaceton u. CO_2. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1877—1881.

Bromessigsäureisopropylester: Darst. durch Veresterg. der Säure mit dem Alkohol u. konz. H_2SO_4; Siedep.. Ausb., Eigsch., Zus.; Einw. von Mg darauf in äther. Lösg. u. Einw. von bromessigs. Methyl auf diese Mgverbdg. unter Bildg. von γ-Bromacetessigsäureisopropylester. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1874—1876.

Bromessigsäuremethylester: Einw. von Mg auf dieses in äther. Lösg. u. Nachw., daß das Mg nahezu völlig ungelöst bleibt; Erklärg. dieser Erscheing. durch Kondensation der gebildet. Mg-verbindg. mit einem zweiten Mol. Methylester, wodurch das unveränderte Mg eingehüllt u. so der Reaktion entzogen wird (1870—1871); Einw. auf die Mg-verbdg. des bromessigs. Äthyls unter Bildg. von γ-bromacetessigs. Äthyl (1872—1873); Einw. auf die Mg-verbdg. des Bromessigsäureisopropylesters unter Bildg. von γ-Bromacetessigsäureisopropylester (1875 bis 1876); Einw. auf die Mg-verbdg. des bromessigs. Isobutyls unter Bildg. von Bromacetessigsäureisobutylester (1877—1881): Einw. auf die Mg-verbdg. des bromessigs. Trimethylcarbinols (1881—1885) und auf die des Bromessigsäurebenzylesters (1885—1888). A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1867 u. f.

Bromessigsaures Natrium: Darst. aus Natriumäthylat u. Bromessigsäure; Überführg. durch Destill. m. Bromacetylbromid in Bromessigsäureanhydrid. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1881—1882.

Bromessigsaures Silber: Darst. aus d. Sre. bezw. ihrem K-salz u. $AgNO_3$ Eigsch.; Einwirkg. auf tertiäres Butyljodid unter Bildg. von Bromessigsäuretrimethylcarbinolester. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1883.

Bromessigsäuretrimethylcarbinolester: Darst. durch Kochen von Bromessigsäureanhydr. mit Trimethylcarbinol; Siedep., Ausb., Eigsch., Zus.; Darst. durch Einw. von tertiärem Butyljodid auf bromessigs. Ag in d. Kälte; Siedep., Ausb., Zus.; Einw. von Mg darauf in äth. Lösg. u. Einw. von bromessigs. Methyl auf die so erhalt. Mg-verbdg. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1881—1885.

5-Bromisatin: Überführg. durch methylalkohol. Kali u. Dimethylsulfat in 1-Methyl-5-Bromisatin. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 790.

Bromkali: siehe Kaliumbromid.

α-Bromlignocerinsäure: Darst. aus Lignocerinsäure mittels Brom u. Phosphor nach Zerlegg. des gebildeten Säurebromids durch Kochen mit Wasser (1118—1119); Reinigg. durch Überführg. ins Li- u. Mg-salz u. oftmaliges Umkryst.; Schmelzp.; Farbe; Krystallf.; Zus.; Mol. Gew.; Verh. geg. Brom (1119); Verh. bei der Titration, wobei beim Kochen mit alkohol. Kali keine Br-Abspaltg. erfolgt; Überführg. in α-Äthoxylignocerinsäure (1120), in α-Bromlignocerinsäuremethylester u. α-Jodlignocerinsäure (1121); tabellar. u. kurvenmäßige Darst. ihrer Mischgsschmelzp. mit α-Bromtetrakosansäure (1138 u. 1140). H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1118—1121 u. 1138 u. 1140.

α-Bromlignocerinsäurebromid: Zwischenprod. bei der Bromierg. der Lignocerinsäure zu α-Bromlignocerinsäure; Eigsch. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1119.

α-Bromlignocerinsäuremethylester: Darst.; Farbe; Krystallf.; Schmelzp.; Zus. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1121.

— Mischschmelzp. dieses mit *a*-Bromtetrakosansäuremethylester. Dieselben. 1139.

Brommalonsäureester: Empfehlenswerte Darst.; Ausb.; Siedep.; Eigsch.; Überführg. durch Erhitzen in Benzollsg. mit wasserfr. K_2CO_3 in Dicarbintetracarbonsäureäthylester. R. Scholl, K. Holdermann u. A. Langer. 623 u. 623. Anm. 2.

Brommelilotsäure: Bildg. neben 5-Bromcumarin bei der Einw. von Br auf Melilotsäureanhydr.; Schmelzp.; Beständgkt.; Mol. Gew.; Indentifizierg. durch Darst. nach Hochstetter; Überführg. ins Anhyd.; Konstitutionsbestimg. durch Darst. aus 5-Bromcumarin. G. Lasch. 1660—1663.

Brommelilotsäureanhydrid: Darst. aus d. Säure durch Erhitz.; Eigsch.; Siedep.; Überführg. d. Einw. von Br in Bromcumarin. G. Lasch.. 1662—1664.

Brommontansäure: Darst. aus der Säure mittels Br u. P; Farbe; Krystallf.; Löslkt.; Schmelzp.; Zus.; über die Beweglichkt. des Br-Atoms in dieser Säure; quantit. Überführg. durch Erhitz. mit alkohol. Lauge in Äthoxymontansäure; Darst. ihres Äthylesters aus Bromontansäurebromid; Reduktion der α-Bromsäure mit Zink u. Eisessig zu Montansäure. H. Meyer u. L. Brod. 1154—1157.

Brommontansäureäthylester: Darst. durch Veresterg. von α-Brommontansäurebromid mit Alkohol; Farbe; Krystallf.; Schmelzp.; Löslkt.; Zus. H. Meyer u. L. Brod. 1156.

Brommontansäurebromid: Bildg. bei d. Darst. von Brommontansäure aus d. freien Säure mit Br u. P; Veresterg. zu Brommontansäureäthylester. H. Meyer u. L. Brod. 1154 u. 1156.

Bromnitro-β-resorcylsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmten Zeit beim Koch. mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg.

dieser u. anderer substituiert. Benzoesäuren hinsichtlich der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festgkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 379 u. 387.

Brom-*m*- u. Brom-*p*-oxybenzoesäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit b. Koch. mit Anilin daraus abgespaltenen CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 373, 382 u. 384.

Bromoxyhydrochinoncarbonsäure: Bestimg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit b. Koch. mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 377 u. 385.

γ-Brompentan: siehe Diäthylcarbinolbromid.

α-Brom-α-phenylpropan: Darst.; Einw. auf C_2H_5MgJ unter Bildg. von 3-Phenylpentan u. γ, δ-Diphenylhexan. E. Späth. 2009—2010.

Brompyrogallolcarbonsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit b. Koch. mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 376, 367 u. 385.

Brom-α-resorcylsäure: Angabe, daß diese im Gegensatz zu ähnlich konstit. Oxybenzoesäuren beim Kochen mit Anilin kein Kohlendioxyd abspaltet. F. v. Hemmelmayr. 382.

1, 2, 5-Bromsalicylaldehyd: Überführg. d. Erhitz. mit K-Acetat u. Essigsäureanhydr. in 5-Bromcumarin. G. Lasch, 1661.

α-Bromstearinsäure: Überführg. durch Erhitz. mit alkohol. Natriumsulfhydrat in Merkaptanostearinsäure. A. Eckert u. O. Halla. 1811.

α-Bromtetrakosansäure: Darst.; Aussehen; Schmelzp.; Mol. Gew.; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. der Mischgsschmelzp. mit α-Bromlignocerinsäure. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, 1137, 1138 u. 1140.

α-Bromtetrakosansäuremethylester: Darst.; Aussehen; Krystallf.; Schmelzp.; Zus.; Mischgsschmelzp. mit d. Methylester der α-Bromlignocerinsäure. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1138—1139.

Bromwasserstoffsäure: Bereitg. von reinster Säure durch katalytisch beschleunigte Vereinigg. der beiden besonders gereinigten Komponenten; Verwendg. zur Umwandlg. von Radiumchlorid ins Bromid. O. Hönigschmid. 288 u. 289.

— Angabe eines neu berechneten *x*-Wertes der Boedecker'schen Verteilungsformel für diese Säure. G. v. Georgievics. 737.

1-Brom-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Kondensat. von *p*-Toluylaldehyd u. 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester mit HBr; Ausb.; Krystallf.; Farbe; Schmelzp.; Lslkt.; Farbenreaktionen. M. Rebek. 1524.

1-Brom-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Über die Einwirkg. von H_2O darauf, wobei je nach den Versuchsbedingg. ein sec. Carbinol od. ein Äther oder beide gebildet werden; Bestimg. der Umsetzgsgeschwindkt. hiebei u. Vergleich. derselb. mit der des analog. Cl-Produktes. M. Rebek. 1527-1531.

Bronzit: Angabe, daß Bronzit von Kraubath mit gering. Mengen eines monoklinen Pyroxens verwachsen erscheint; Schmelzp.; über Umwandlgsprodd., die aus diesem beim raschen oder langs. Abkühlen seiner Schmelze erhalten wurden. C. Doelter. 1103—1105.

— Siehe auch Magnesiummetasilikat.

***n*-Butan:** Über dessen Bildg. neben Äthan u. Äthylen bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Bromäthyl in d. Wärme. (1977); desgl. bei d. Einw. von C_2H_5MgJ auf *n*-Propyljodid (1978), von *n*-Propylmagnesiumjodid auf C_2H_5J (1979) u. von CH_3MgJ auf tert. Butylbromid (1980). E. Späth. 1977-1980.

Buttersäure: Angabe eines neu berechneten *x*-Wertes der Boedecker'schen Verteilgsformel für diese Säure. G. v. Georgievics. 737.

— Ermittelg. d. Verteilg. dieser Säure zwischen Wasser und Benzol; Bestimmg. des Mol. Gew. dieser Säure in Benzol. Derselbe. 1857 u. 1858.

***p*-Butylanisol:** Bildg. bei d. Einw. v. *n*-Propylmagnesiumbromid auf *p*-Methoxybenzylbromid in d. Wärme; Ausb.; Siedp.; Zus. E. Späth. 2003 bis 2004.

Butylbenzol, tertiäres: Bildg. neben anderen Kohlenwasserstoffen bei der Einw. von C_6H_5MgBr auf tert. Butylbromid in d. Wärme; Ausb.; Siedep. E. Späth. 1990.

Butylbromid, tertiäres: Einw. v. CH_3MgJ, von C_6H_5MgJ und von α-Naphtylmagnesiumbromid darauf unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1980, 1989 u. 2013.

Butylen: Bildg. neben Bromacetessigsäure durch Zersetzung des Bromacetessigsäureisobutylesters bei dessen Destill. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1879.

— Bildg. neben anderen Kohlenwasserstoffen bei d. Einw. von CH_3MgJ u. von C_6H_5MgBr auf tert. Butylbromid in der Wärme. E. Späth. 1980 u. 1990.

Butylmagnesiumchlorid, tertiäres: Einw. auf *p*-Methoxybenzylbromid unter Bildg. von *p*-Kresolmethyläther u. *p*-Methoxy-tertiär-amylbenzol. E. Späth. 2005.

***i*-Butyraldehyd:** siehe Isobutyraldehyd.

C.

Calcium: Über eine durch Ca-Ionen bewirkte katalyt. Beschleunigg. der in saurer Lösg. zu Tetrathionat führenden Reaktion zwischen H_2O_2 u. Thiosulfat. E. Abel. 191.

Calcium: Über eine neuartige, durch die Wasserstoffflamme hervorgerufene Luminiszenz an Erdkali-, besonders Calciumpräparaten, welche Wismut oder Mangan enthalten, sowie über den Nachweis von Spuren der letzteren. J. Donau. 949 u. f.

— Reindarstellg. nach Guntz aus dem gewöhnl. CaO u. CaC_2 enthaltend. Metall durch Destill. im Vakuum; Angabe der Bedingg. zur Abscheidg. des Ca in kompakter od. in leicht zerreiblicher Form; Darst. durch Destill. von CaO mit Al-Gries; Ausb. (1685—1687); Überführg. ins Nitrid (1688—1689) u. ins Hydrid (1693) durch unmittelb. Vereinigg. d. Elemente in d. Hitze. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1685 u. f.

Calciumacetat: Angabe, daß dieses Kondensationsmittel die Bildg. von Chlorzimtsäure aus *o*-Chlorbenzaldehyd u. Eisessig nach der Perkin'schen Reaktion im Gegensatz zu anderen Kondensatien nicht bewirken kann. H. Meyer u. R. Beer. 652, 653 u. 656.

— Löslkt. in Essigsäure; Bestimmg. sowie tabellar. u. graphische Darst. der spezif. u. äquival. Leitfähigkt. verschied. konzentrierter Lösgg. dieses Acetates bei verschied. Temp. K. Hopfgartner. 1320, 1321 u. 1323.

Calciumhydrid: Darst. durch Einw. von H auf Ca-Metall in d. Hitze; Eigsch., Zus. (1692 u. 1693), Einw. von N darauf bei verschied. Temp. unter Bildg. von Nitrid u. Imid u. Gemengen dieser u. Hydrid (1694—1696). F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1692 u. f.

Calciumimid: Bildg. bei d. Einw. von N auf CaH_2; Lichtempfindlkt.; Bildg. aus $Ca_3N_2+NH_3$; Darst. durch Überleiten eines Gemenges gleicher Raumteile von N u. H über CaH_2 oder Ca_3N_2; Ausb. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1694—1696.

Calciumjodid: Ermittlg. der Mengen dieses Salzes, die in einem gemessenen Zeitabschnitt unter d. Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen in neutral. u. salzs. Lsg. zersetzt werden u. Bestimmg. des Verhältnisses zw. d. Zersetzgsgeschwdgkt. u. d. $H^{\cdot}$-Ionen-, bezw. Salzkonzentration. A. Kailan. 1257 u. f.

Calciumnitrid: Darst. aus käufl. metall. Ca durch Erhitz. im N-Strom; Reinheitsgrad dieses Prod. (1688); Darst. aus gereinigt. Metall durch Erhitz. im N-Strom unter Beachtg. möglichst niedriger Temp. u. mögl. feiner Verteilg. d. Metalles; Eigsch., Reinheitsgrad (1688—1690); Einw. von H darauf unter Bildg. von $Ca_3N_2H_4$ (1690—1692); über die Bildg. des Nitrids aus dem Hydrid+N (1694), aus dem Imid durch Lichtwirkg. (1695); Übergang durch NH_3 ins Imid (1695); Umwandlg. durch Erhitz. mit N+H ins Imid (1695—1696). F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1688 u. f.

Calciumoxyd: Über die Gewinng. von metall. Ca daraus durch Destill. mit Aluminiumgries im Vakuum. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1687.

Calciumsalz der 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure: Darst. aus der ammoniakal. Lösg. der Säure mittels $CaCl_2$; Farbe; Krystallf.; Zus. R. Scholl. 1021.

— **der 1, 1'-Dianthrachinonyl-2, 2'-dicarbonsäure:** Zus. Derselbe 1025.

Calorimeter: Skizze u. Beschreibg. eines besonders adjustierten; siehe Apparate u. Lösungswärme.

Candelillawachs: Über Benenng., Vorkommen, Produktion, Verwendg. u. Gewinngsmethod. dieses Pflanzenwachses; Zusammenstellung u. Kritik der bisherigen Literatur darüber u. der Konstanten dieses Körpers; Nachw., daß dieses aus *Euphorbia antisiphylitica* gewonnene Wachs sich aus Harz, einem Oxylacton $C_{30}H_{58}O_3$ (Lanocerinsäurelakt.?) u. hauptsächlich aus Dotriacontan zusammensetzt. H. Meyer u. W. Soyka. 1159 u. f.

1-Carbamidobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von Harnstoff auf 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester; Löslkt., Krystallf., Schmelzp., Farbe, Farbenreaktionen, Zus., Verh. geg. HCl u. KOH. L. Roslav. 1508 u. 1509.

β-carbäthoxylierter Aminokrotonsäureester: siehe β-Aminokrotonsäureester.

Carbostyril: Darst. aus *o*-Chlorzimtsäure durch Erhitz. mit conc. NH_3 unter Druck bei Gegenw. von Kupfer; Ausb. (1173 u. 1174, 1176); Bildg. aus α-Aminozimtsäure beim Erhitz. dieser mit NH_3 unter Druck über 130° (1178). H. Meyer u. R. Beer. 1173 u. f.

Carbostyril-*o*-methyläther: Darst., Farbe, Umwandlg. in den isomeren Stickstoffäther; über die Rolle des Lichtes bei dieser Umwandlung. H. Meyer u. R. Beer. 1175 u. 1178—1179.

Case-Skinner'sches elektrolytisches Thermoelement: siehe Thermoelement.

Cassiopeium: Abscheidg. aus Ytterbium; Reindarst. d. Oxalates, Sulfates u. Oxydes; spektroskop. Untersuchg. dieses Elementes u. Nachw. seiner elementar. Natur; Bestimmg. seines Atomgew. C. Auer v. Welsbach. 1713 u. f.

Cerebrin: Abscheidg. aus dem unverseifl. Anteil des aus dem Pilz *Polyporus betulinus* Fr. mittels Petroläther extrahierten Fettes; Krystallf., Schmelzp. J. Zellner. 331 u. 332.

Cetyljodid: Überführg. mittels metall. Na in Dotriacontan. H. Meyer u. W. Soyka. 1164.

— Einw. von CH_3MgJ darauf in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1987.

Chinhydroncarbonsäuremethylester: Darst. d. Erwärmen von Gentisinsäuremethylester mit Chinoncarbonsäuremethylester; Farbe, Aussehen, Schmelzp., Löslkt., Ausb., Zus., Zersetzg. durch Erwärmen mit Schwefligsäurelsg. unter Abscheidg. von Gentisinsäuremethylester. K. Brunner. 918.

Chinicin: Darst. d. Base (bezw. ihres Oxalates) für Identifizierungszwecke durch Erhitzen von Conchinin(-disulfat); Farbe, Aussehen (964 u. 965); Nachw., daß durch Erhitz. des Conchinins mit 25/n H_2SO_4 kein Chinicin, sondern ausschließl. Isoconchinin entsteht. (966 u. 967). M. Pfannl u. E. Wölfel. 964—967.

Chinicinoxalat: Darst. f. Identifizierungszwecke u. Abscheidg. des Chinicins daraus; Krystallf., opt. Drehgsvermög., Zus. (965); Farbe (968). M. Pfannl u. E. Wölfel. 965 u. 968.

Chinolin: Verwendg. als Reinigungsmittel für Thionylchlorid. H. Meyer u. K. Schlegel. 569.

— Addition an Trinitroanisol unter Bildg. von Methylchinoliniumpikrat. M. Kohn u. F. Gauer. 1754.

α-Chinolincarbonsäure: Darst. durch Oxydation des aus α-Chinolin u. Formaldehyd erhalt. Kondensationsprod. mit HNO_3 zum Zwecke d. Identifizierg. des α-Chinolins neben Isochinolin; Schmelzp., Farbenreaktion mit $FeSO_4$. H. Burstin. 1446 u. 1447.

Chinoncarbonsäureäthylester: Darst. durch Oxyd. von Gentisinsäureäthylester mit Ag_2O, Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Geruch, Verh. an der Luft; Zus.; Überführg. ins Dianilid. K. Brunner. 928 u. 929.

Chinoncarbonsäuremethylester: Darst. durch Oxyd. des Gentisinsäuremethylesters in Benzollsg. mittels Ag_2O (916); Ausb., Farbe, Krystallf., Geruch, Schmelzp., Zus., Mol.-Gew., Löslkt., Verh. gegen Wasser (917), Beständigkeit d. kryst. Esters, Verh. geg. Reagentien; Überführg. durch Erwärmen mit Gentisinsäuremethylester in Chinhydroncarbonsäuremethylester (918), mit Anilin in Dianilinochinonsäuremethylester (919), durch naszierende Blausäure in Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylester (919—921). K. Brunner. 916—921.

Chinophtalon: Darst. d. Einw. von Phtalsäureanhydrid auf α-Methylchinolin zum Zwecke d. Identifizierg. dieses neben Isochinolin; Schmelzp., Krystallf., Eigsch. H. Burstin. 1445 u. 1446.

Chlor: Über dessen Eintritt in den Kern bei der Reduktion von 4-Nitroveratrol mit Zinn u. Salzsäure. Chr. Seer u. E. Karl. 635—637.

— Angabe, daß dieses in aromat. Bindg. nur bei Gegenwart von Katalysatoren gegen die NH_2-Gruppe ausgetauscht werden kann. H. Meyer u. R. Beer. 1175 u. 1176.

Chloralhydrat: Angabe, daß bei d. Einwirkg. von Hydrazinsalzen auf geschmolzenes Chloralhydrat eine Verbindg. aus 1 Mol. des ersteren und 2 Mol. des letzteren unter Austritt von 3 Mol. Wasser u., wie es scheint, von 2 Atomen Wasserstoff entsteht; Bildg. einer analogen Verbindg. aus Chloralhydrat u. Benzalazin. G. Knöpfer. 769 u. f.

Chloralhydrazid: siehe Chloralhydrazin.

Chloralhydrazin: Angabe, daß diese Verbindg. in M. f. Ch. 32, 767 (1911) irrtümlich als Chloralhydrazid bezeichnet wurde. G. Knöpfer. 769, Anm. 1.

4-Chloralizarin: Angabe, daß dieses durch Behandlg. mit Kupferpulver nicht in das 3, 4, 3', 4'-Tetraoxy-1, 1'-dianthrachinonyl überführt werden kann. Chr. Seer u. E. Karl. 632, Anm. 1.

***o*-, *m*-, *p*-Chloranilin:** siehe Ortho-, Meta-, Parachloranilin.

1-Chloranisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Kondensat. von Anisaldehyd u. 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester mit HCl-Gas; Farbe, Schmelzp., Verh. b. Erhitz., Krystallf., Löslkt., Ausb., Zus., Farbenreaktionen, Abhänggkt. d. Farbe seiner Benzollösg. + Ag_2SO_4 von d. Temp. F. Weishut. 1548—1550.

— Verh. geg. $AgNO_3$, wodurch AgCl wie bei einer Ionenreaktion gefällt wird (1552); Austausch seines Chlors gegen Hydroxyl durch Einw. v. H_2O unter Bildg. des entsprech. 1-Hydroxyanisylprod. u. Angabe der hiebei gemessen. Umsetzgsgeschwdkt. u. der beobacht. Änderg. d. Lösgsfarbe. (1553—1555); Einwirkg. von CH_3OH (1556), von NH_3 (1557) u. von Aminen (1558—1562) darauf. Derselbe. 1552 u. f.

— Bildg. d. Einw. von HCl auf Di-1-anisyl-di-2-oxynaphtoe-3-säuremethylester-äther u. auf das entsprech. 1-Oxymethylanisylderivat. Derselbe. 1564.

β-Chloranthrachinon: Darst. durch H_2O-Abspaltg. aus Benzoyl-4-chlorbenzoesäure mittels konz. H_2SO_4; Farbe, Krystallf., Schmelzp.; Gewinng. durch Sublimation von Benzoylchlorbenzoylchlorid. G. Egerer u. H. Meyer. 84.

***o*-Chlorbenzalchlorid:** Überführg. d. Einw. von K-Acetat u. Eisessig in *o*-Chlorzimtsäure. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1667.

***o*-Chlorbenzaldehyd:** Nachw., daß bei der Perkin'schen Reaktion bei Verwendg. dieses substituierten statt des gewöhnl. Benzaldehyds die Ausb. an [Chlor]-zimtsäure zunimmt; Kondensation desselb. nach Perkin mit veschied. Alkali-, Erdalkali- u. Schwermetallacetaten bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid; Ersatz des letzteren durch Eisessig; Vergleich der hierbei erzielten Ausb.; Kondensation desselb. zu *o*-Chlorzimtsäure mit trockenem Kaliumacetat ohne weiteren Zusatz. H. Meyer u. R. Beer. 651—657.

***o*-Chlorbenzoesäure:** Verhalt. beim Erhitz. mit Ätzbaryt unter Druck. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1669.

Chlorbenzol: Kondensation m. 4-Chlorphtalsäureanhydrid mittels Aluminiumchlorid zu *p*-Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure. G. Egerer u. H. Meyer. 86.

***p*-Chlorbenzoylbenzoesäure:** Darst.; Überführg. in den Pseudo- u. in den normalen Methylester und den normalen Äthylester. G. Egerer u. H. Meyer. 88—89.

***p*-Chlorbenzoylbenzoesäureäthylester,** normaler: Darst. aus dem normalen u. dem ψ-Methylester mittels Schwefelsäure u. Äthylalkohol: Schmelzp., Löslkt.. Krystallf., Zus. G. Egerer u. H. Meyer. 89.

***p*-Chlorbenzoylbenzoesäuremethylester,** normaler: Darst. durch Einw. von Methylalkohol u. konz. H_2SO_4 auf die Säure; Schmelzp., Bildg. aus dem Pseudoester mittels Thionylchlorid u. Methylalkohol, Löslkt., Krystallf. (Thoma), Zus., Überführg. mittels H_2SO_4 u. Äthylalkohol in den normalen Äthylester. G. Egerer u. H. Meyer. 88 u. 89.

p-**Chlorbenzoylbenzoesäure-ψ-methylester:** Darst. aus dem Chlorid der Säure u. Methylalkohol; Eigsch., Farbenreaktion mit konz. H_2SO_4, Schmelzp., Zus. Überführg. mittels H_2SO_4 u. Äthylalkohol in den normalen Äthylester. G. Egerer u. H. Meyer. 88 u. 89.

p-**Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure:** Darst. durch Kondensation von 4-Chlorphtalsäure (bezw. -anhydrid) u. Chlorbenzol mittels $AlCl_3$; Schmelzp., Zus., Umwandlg. ins Chlorid und in den normalen Methylester (86); Konstitution (76, 86 u. 87); Überführung durch H_2O-Abspaltg. mit konz. H_2SO_4 in 2, 6-Dichloranthrachinon (87). G. Egerer u. H. Meyer. 76, 86 u. 87.

p-**Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäurechlorid:** Bildg. aus der freien Säure u. Thionylchlorid; Krystallf., Schmelzp. G. Egerer u. H. Meyer. 86.

p-**Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäuremethylester:** Eigsch. d. Pseudo- u. des normalen Esters; Schmelzp. u. Zus. des letzteren. G. Egerer u. H. Meyer. 86.

1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Angabe, daß dieser in Pyridin gelöst u. gekocht in seine Bestandteile gespalten wird, aus benzolisch. Lösg. dagegen durch Pyridin als 1-Benzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterpyridiniumchlorid gefällt wird. L. Roslav. 1514.

— Über Umsetzgg. des Halogens dieses Esters mit metall. Na., mit Phenolen, Amiden, Aminen, Piperidin, Na-Malonester, Pyridin, Chinolin mit positiven Resultaten, mit KJ, $Hg(CN)_2$, Resorcin, Phtalimidkalium u. Menthol mit negativen Ergebnissen. Derselbe. 1503 u. f.

— Über d. Austausch seines Cl gegen OH; Angabe der hierbei gemess. Umsetzgsgschwdgkt. und der beobacht. Änderg. d. Lösgsfarbe. Derselbe. 1518. F. Weishut, 1553—1554 u. J. Seib. 1591.

Chlorhydrat des α, β'-Diaminopyridins: Darst. aus dem Jodhydrat mittels Chlorsilber; Löslkt., Fluoreszenz, Überführung ins Chloroplatinat. H. Meyer u. F. Staffen. 532—533.

— der Asparaginsäure: siehe Asparaginsäurechlorhydrat.

— des β-Nitropyridins: Darst. mittels alkohol. Salzsre.; Farbe. Krystallf., Schmelzp., Zus. F. Friedl. 761 u. 762.

— des Dioxyphenylxanthydrols: Darst. Farbe, Zus.; Überführg. in deu Äthyläther. E. Zerner u. C. v. Löti. 987 u. 988.

— des Dioxymethylxanthydrols: Darst., Aussehen, Verh. b. Erhitz. u. Schmelzp., bezw. Zersetzgsp., Zus. Dieselben. 992.

— des 1-Anilinoanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3; Darst. aus d. Ester u. HCl in $CHCl_3$-Lösg.; Farbe, Schmelz-, bezw. Zersetzgsp., Zus. F. Weishut. 1560.

α-Chlorhydrinmonoacetat: siehe β-Aceto-α-monochlorhydrin.

β-Chlorhydrinmonoacetat: siehe α-Aceto-β-monochlorhydrin.

5(?)-Chlor-4-jodveratrol: Darst. durch Diazotierg. von 5(?)-Chlor-4-veratrylamin u. Umsetzg. der Diazoniumverbindg. mit KJ; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Löslkt., Verh. geg. konz. H_2SO_4, Überführg. durch Behandlg. mit Kupferpulver in 6, 6'(?)-Dichlor-3, 4, 3'-4'-tetramethoxy-1, 1'-biphenyl. Chr. Seer u. E. Karl. 636, 645 u. 646.

1, 4, 2-Chlornitrobenzolsulfosäure: Umwandlg. durch Thionylchlorid ins Anhydrid. H. Meyer u. K. Schlegl. 577.

1, 4, 2-Chlornitrobenzolsulfosäureanhydrid: Bildg. aus der Sre. u. Thionylchlorid; Eigsch., Schmelz-, bezw. Zersetzgsp., Zus. H. Meyer u. K. Schlegl. 577.

Chlorophyll: Extraktion desselb. mittels Petroläther u. Äther aus Alpenrosenblättern; quantit. Bestimmg. desselb. J. Zellner. 313 u. 316.

Chloroplatinat des α, β'-Diaminopyridins: Darst. aus dem Chlorhydrat; Farbe, Krystallf., Zersetzlichkt., Zus. H. Meyer u. F. Staffen. 533.

— des β-*p*-Oxyphenyläthylmethylamins: Darst. aus d. Chlorhydrat; Schmelzp., Zus. (Emich). G. Goldschmiedt. 663.

— des Asparagindicarbonsäuretetraäthylesters: Darst; Farbe, Krystallf., Zus. E. Philippi u. A. Uhl. 727.

α-Chlor-α-phenylpropan: Darst. aus α-Phenyl-α-oxypropan u. HCl. Eigsch. E. Späth. 2009.

***o*-Chlorphenylpropionsäure:** Überführg. durch Erhitz. mit konz. NH_3 unter Druck bei Gegenw. von Kupferpulver in Hydrocarbostyril. H. Meyer u. R. Beer. 1174 u. 1179.

— Darst. aus *o*-Chlorzimtsre. durch Redukt. mit Na-Amalgam in alkohol. Lösg.; Löslkt., Krystallf., Schmelzp., Veresterg. mit CH_3OH u. konz. H_2SO_4 zum Methylester, Überführg. ins Amid, Nitril; Nachw., daß die Sre. beim Erhitz. mit Ätzbaryt unter Druck nicht in Melilotsre., sondern in eine (nicht näher untersuchte) Säure $C_{18}H_{18}O_4$ übergeht. G. Lasch. 1657—1659.

— Darst. durch elektrolyt. Redukt. der *o*-Chlorzimtsre; Stromausbeute hierbei (1667 u. 1668); Überf. d. Erhitz. mit NaOH unter Druck in Melilotsäure (1670). H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1667, 1668 u. 1670.

4-Chlorphtalsäure: Darst. durch Einw. von Chlor auf Kaliumphtalat, Ausb., Umwandlg. ins Anhydrid, Identifizierg. mit Auerbach's Chlorphtalsäure. G. Egerer u. H. Meyer. 76, 82 u. 83.

— Kondensation mit Paradichlorbenzol mittels $AlCl_3$ zu *o*, *m*-Dichlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure. Dieselben. 90.

Chlorphtalsäure von Auerbach: Nachw., daß die in Berl. Ber., 41, 3631 (1908) beschriebene Säure die 4-Chlorphtalsäure ist. G. Egerer u. H. Meyer. 76, 81 u. 83.

4-Chlorphtalsäureanhydrid: Darst. durch Destill. der entsprech. Säure. Siedep., Farbe, Aussehen, Schmelzp., Zus., Wasseraufnahmevermögen, Überführg. mittels NH_3 ins Imid (82 u. 83), durch Kondensation mit Benzol mittels Aluminiumchlorid in Benzoyl-4-Chlorbenzoesäure (83), mit Chlorbenzol in *p*-Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure (86 u. 87) u. mit *p*-Dichlorbenzol in *o*, *m*-Dichlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure (90). G. Egerer u. H. Meyer. 82 u. f.

4-Chlorphtalsäureimid: Gewinnung, Siedep., Schmelzp. G. Egerer u. H. Meyer, 83.

5(?)-Chlor-4-veratrylamin: Bildung dieses, bezw. seines Zinndoppelsalzes bei der Redukt. von 4-Nitroveratrol mit Zinn u. Salzsäure, Abscheidg. dieser Base als Chlorhydrat u. Rückgewinng. daraus. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Löslkt., Überführg. in 5(?)-Chlor-4-jodveratrol. Chr. Seer u. E. Karl. 636, 644—646.

1-Chlor-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Kondensat. von *p*-Toluylaldehyd u. 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester mit HCl. Schmelzp., Krystallf., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1522 u. 1523.

— Über die Einwirkung von H_2O darauf, wobei je nach den Versuchsbedingg. ein sek. Carbinol. od. ein Äther od. beide entstehen. Bestimmg. dieser Umsetzgsgeschwdkt. u. Vergleich derselb. mit der des analog. Br-Produktes. Derselbe. 1527—1531.

***o*-Chlorzimtsäure:** Umwandlg. durch Erhitz. mit NH_3 bei Gegenw. von Kupfer unter Druck in Carbostyril; bei niedrigerer Temp. entsteht *o*-Aminozimtsre. H. Meyer u. R. Beer. 1173 u. 1176.

Cholin: Nachw. seines wahrscheinl. Vork. im Pilz *Armillaria mellea* Vahl. J. Zellner. 323.

— Vork. unter den wasserlösl. Verseifgsprodkt. des aus dem Pilze *Lactarius piperatus* L. gewonnenen Fettes. Derselbe. 325.

— Vork. in dem alkohol. Auszug der Pilze *Lactarius piperatus* L. (328) u. *Pholiota squarrosa* Müll. (331). Derselbe. 328 u. 331.

— Nachw. des Vork. einer dem Cholin nahestehenden Base in den Giftsubstanzen des Schleimes von *Rhizostoma Cuvieri*. R. v. Zeynek. 591.

Chromammoniakhydrate: Bildg., Darst. u. Eigensch. solcher mit verschied. Ammoniakgehalt. M. Z. Jowitschitsch. 241 u. 242.

Chromchlorid: Verwendg. u. Verhalten im Skinner-Case'schen und in anderen elektrolyt. Thermoelementen. Untersuchg. u. graphische Darst. des Gleichgew. zw. d. grünen u. violetten Form von $CrCl_3$ bei versch. Konzentrationen u. Temperaturen u. Beteiligg. dieser beiden Formen an der Reduktionsreaktion $Sn + 2CrCl_3 \rightarrow SnCl_2 + 2CrCl_2$. R. Kremann u. F. Noss. 8 u. f.

— Bestimg. seiner Lösungsfähigkt. für Kupfer u. des temperaturvariablen Gleichgew. $CrCl_3 + Cu \rightleftarrows CuCl + CrCl_2$. Dieselben. 45—48

Chromchlorür: Bildg. u. Verhalten im Skinner-Case'schen elektrolyt. Thermoelement. R. Kremann u. F. Noss. 9 u. f.

Chromichlorid: Siehe Chromchlorid.

Chromihydrat: Siehe Chromihydroxyd.

Chromihydroxyd: Nachw., daß dieses in NH_3 mit rubinroter Farbe vollst. lösl. ist unter Bildung komplexer Aminsalze, Angabe, daß entgeg. einigen Literaturangaben die Gegenwart von NH_4Cl auf die Löslkt. des Chromihydroxydes in NH_3 einen bemerkenswerten Einfluß ausübt, Struktur der Chromoxydaminsalze. M. Z Jowitschitsch. 225 u. f.

Chrominitrat: Verwendg. u. Verhalten im elektrolyt. Thermoelement Ag|Cr $(NO_3)_3$|Kohle, Ermittlg. seiner Lösgsfähigkt. für Silber, wobei es in unbeständiges Chromonitrat übergeht. R. Kremann u. F. Noss. 61 bis 66.

Chromochlorid: Siehe auch Chromchlorür.

— Bildg. eines in Säuren unlösl. Oxydes Cr_2O_3 bei der Oxydation von $CrCl_2$ zu $CrCl_3$ durch Luftsauerstoff. R. Kremann u. F. Noß. 29, 32, 38, 51 u. 59.

Chromonitrat: Bildg. bei der Auflösg. von Silber in Chrominitrat. R. Kremann u. F. Noss. 65.

Chromoproteïd: Charakterisierg. des blauen Farbstoffes aus den Flossen des *Crenilabrus pavo* als Chromoproteïd, Nachw., daß dessen prosthetische Farbkomponente bei vorsichtigem Abbau mit einem Teile des eigentlichen Eiweißmoleküles in Verbindung bleibt. R. v. Zeynek. 541 u. f.

— Charakterisierg. des Blaufarbstoffes von *Rhizostoma Cuvieri* als Chromoproteïd von sehr labilen Farbqualitäten, jedoch von sehr starker Färbekraft. Derselbe. 613 u. f.

Chromoxyd: Entstehg. eines in Säuren unlösl. Prod. Cr_2O_3 bei der Oxydat. von Chromochlorid durch Luftsauerstoff. R. Kremann u. F. Noss. 29, 38 u. 51.

— Über Versuche zur Einführg. von Cr_2O_3 in Diopside zur Gewinng. von Chromdiopsiden u. Nachw., daß Cr_2O_3 von Diopsidsilikaten nur innerhalb geringer Grenzen gelöst wird. C. Doelter. 1108—1112.

Cinchonin: Addition an Trinitroanisol unter Bildg. von Methylcinchoninpikrat. M. Kohn u. F. Grauer. 1754 u. 1755.

Colchicein: Bestimmg. seines Mol. Gew. nach der kryoskop. u. ebulioskop. Methode in Äthylenbromid- u. in Eisessiglösg., über dessen Neigg., Komplexmoleküle zu bilden. S. Zeisel u. K. v. Stockert. 1333 bis 1335.

— Überführg. durch Bromierg. in konz. Essigsre. in Tribromcolchicein. Dieselben. 1345.

Colchicin: Oxydat. mit $K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$ zu Oxycolchicin, Bildg. von CO_2, Essigsre. u. Ameisensre. als Nebenprodkt. S. Zeisel u. H. Friedrich. 1182—1185.

Colchicin: Angabe einiger physikal., chem. u. physiolog. Eigsch. desselb., die das Colchicin den Kolloiden nahezustellen scheinen; Angabe, daß Colchicin bei der Dialyse durch das Amyloid der Diffusionshülsen adsorbiert wird; Nachw. an der Hand von Diffusionsversuchen u. Mol. Gew.-Bestimmgg. nach dem kryoskop. u. ebulioskop. Verf. unter Anwendg. verschied. Lösgsmittel, daß sich Colchicin in H_2O-Lösg. zwar nicht wie ein typisches Kolloid verhält, jedoch Neigg. zur Molekularzusammenlagerg. zeigt; tabellar. geführt. Nachw., daß die Assoziationserscheingg. außer in H_2O auch in Äthylenbromid, aber nur bei niedrig. Temp., dagegen überhaupt nicht in Eisessig u. in keinem der drei Lösgmittel bei deren Siedep. hervortreten. Dieselben. 1327 u. f.

— Überführg. in Mono-, Di- u. Tribromcolchicin u. Verhalt. d. gebromten Colchicine gegen Alkalien; Nachw., daß im Colchicin bloß drei H-Atome durch Br besonders leicht substituiert werden u. daß eines der drei Br-Atome loser gebunden erscheint als die beiden anderen. S. Zeisel u. R. v. Stockert. 1339 u. f.

Collidin: Darst. aus Aldehydammoniak u. Paraldehyd; Siedep., Ausb., Oxydation mittels Permanganat zu Isocinchomeronsäure. H. Meyer u. F. Staffen. 519.

Conchinin: Überführg. durch Erhitz. seines Disulfates in Chinicin [bezw. Chinicinoxalat] für Identifizierungszwecke; Farbe, Aussehen. M. Pfannl u. E. Wölfel. 964 u. 965.

— Nachw., daß durch Erhitz. des Conchinins mit $25/n H_2SO_4$ kein Chinicin, sondern ausschließl. Isoconchinin entsteht; Trenng. von letzterem durch frakt. Kryst. der Jodhydrate. Dieselben. 966 u. 967.

Conchinindisulfat: Siehe Conchinin.

Conchininjodhydrat: Neue Angaben über die Trennungsmethode von Conchinin und Isoconchinin durch frakt. Kryst. ihrer Jodhydrate. M. Pfannl u. E. Wölfel. 966.

Crenilabrus-Blau: siehe Farbstoff u. Chromoproteid.

Crenilabrus pavo: Über den blauen Farbstoff aus den Flossen dieses Fisches. R. v. Zeynek. 535 u. f.

Crotonaldehyd: Angabe, daß bei der Bestrahlg. dieses mit ultraviolett. Licht nur eine ganz minimale Gasabscheidg. erfolgt. A. Franke u. E. Pollitzer. 808.

Cu··-Ionen: Nachweis, daß die zu Tetrathionat führende Reaktion zw. H_2O_2 u. Thiosulfat durch Cu··-Ionen (zugefügt in Form von kryst. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) stark katalysiert wird u. daß bei Temperatursteigerg. Inaktivierg. dieses Katalysators eintritt; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. d. Versuchsergebnisse. E. Abel. 1352 u. f. Siehe auch Katalyse.

Cumarin: Nachw., daß dieses entgeg. den Angaben Hochstetters durch Erhitz. von Melilotsäureanhydrid mit Br auf 170° nicht erhalt. wird, sondern daß hierbei 5-Bromcumarin u. Brommelilotsäure entsteht. G. Lasch. 1660—1664.

Cumarin: Darst. aus Melilotsäureanhydr. durch Dehydrierg. mittels Bromdampf, Chlor, Sauerstoff u. Schwefel; Ausb. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1671—1672.

ψ-Cumol . . . : siehe Pseudocumol . . .

Cuprochlorid: Bildg. u. Abhängigkt. seiner Bildg. von der Temp. beim Prozess $CrCl_3 + Cu \rightarrow CuCl + CrCl_2$; $FeCl_3 + Cu \rightarrow CuCl + FeCl_2$; Beobachtg. von Doppelsalz — bezw. Komplexionenbildg. R. Kremann u. F. Noss. 47, 48 u. 67.

2-Cyan-3, 6-dioxybenzol-1-carbonsäuremethylester: siehe Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylester bezw. Cyangentisinsäuremethylester.

Cyangentisinsäuremethylester: siehe Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylester.

Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylester: Darst. durch Anlagerg. von naszierend. Blausäure an Chinoncarbonsäuremethylester; Krystallf., Ausb. (920), Löslkt., Fluoreszenz, Schmelzp. Zus. Reaktionsgleichg.; Überführg. ins Diacetat (921), durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 in *p*-Dioxyphtalimid (922) u. d. Erhitz. mit Kalilauge (1: 1) in *p*-Dioxyphtalsäure (924); Skruktur (927—930). K. Brunner. 920 u. f.

1-Cyan-2-imino- 4, 5, 6, 7-dibenz-Δ-4,6-cycloheptadien: Darst. aus 2, 2'-Dicyano- bezw. 2, 2'-Dibromomethylbiphenyl; Farbe; Krystallf.; Schmelzp.; Umwandlg. durch conc. HCl in eine N-haltige Säure u. durch alkohol. Kali in 2, 2'-Biphenylendiessigsäure. R. Weitzenböck. 199, 217 u. 218.

D.

Dehydrodibromcolchicein: Wahrscheinl. Bildg. bei d. Einw. v. methylalkohol. Alkali auf Tribromcolchicin. S. Zeisel u. R. v. Stockert. 1345.

Dekan: Bildg. bei d. Einw. v. C_6H_5MgJ auf γ-Jodpentan. E. Späth. 1991.

Diacetat des Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylesters: Darst., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. K. Brunner. 921—922.

— des *p*-Dioxyphtalsäureanhydrids: Darst., Krystallf., Ausb., Schmelzp., Zus. K. Brunner. 927.

— des Dithiobrenzcatechins: siehe Dithiobrenzcatechindiacetat.

— des Propan-1, 3-diol-2, 2-methylpropyl: Darst. durch Acetylierg. des Glykols, Ausb., Siedep., Eigsch., Zus., Mol. Gew. A. Fanke. 1904.

— des Propandiol-1, 3-methylphenyl-2, 2: Darst., Eigsch., Siedep., Zus. Derselbe. 1907—1908.

— des Pentandiol-2, 4-dimethyl-2, 4: Darst. aus d. Glykol u. Essigsäureanhydr., Eigsch., Schmelzp. Siedep., Zus. Derselbe. 1912.

Diacetin, käufliches: Nachw., daß dies entgeg. der Annahme Seelig's überwiegend α, γ- u. nicht α, β- Diacetin enthält; Siedep., Zus., über ein

Vork. von α, β- Diacetin darin u. Erörterg. der Möglichkt. seiner Anwesenht. hier (1063 u. 1066—1067); Beobachtungg., die auf d. gegenseit. Umlagerg. der Diacetine (α, β ⇄ α, γ) hinweisen (1076 u. 1078). R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1063 u. f.

s-Diacetin: siehe α, γ-Diacetin.

α, β-Diacetin: Über sein Vork. in käufl. Diacetin; Siedep. (1062, 1063 u. 1067); Bildg. (?) durch Umlagerg. des α, γ-Diacetins bei d. Einw. von PCl_5 u. von Schwefelchlorür darauf; Ausb., Siedep., Zus., Reaktionsvorgang (1076—1078); Einw. von PCl_5 darauf unter Bildg. von β-Aceto-α-Chlorhydrin, α-Chlorhydrindiacetat u. α, γ-Diacetin (?) (1078—1080); Nachw., daß dessen Abscheidg. in rein. Zust. aus den Reaktionsprod. der Einw. von Acetaten auf α, β-Dihalogenhydrine nicht gelingt (1082—1084); Bildg. u. a. bei d. Einw. von Ag_2O auf α-Jodhydrindiacetat; Ausb., Siedep., Reinheit, Zus. (1082—1087). R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1062 u. f.

α, γ-Diacetin: Darst. durch Acetylierg. von Glycerin durch längeres Erhitz. mit Eisessig: Siedep., Ausb., Nachw. seiner Reinheit, ungünst. Einfl. der Zugabe von konz. H_2SO_4 auf d. Acetylierg., über sein Vork. in käufl. Diacetin (1066—1067); Einw. von PCl_3 darauf, wobei neben einem fest. P-haltigen Rückst. nicht näher unters. ölige u. wässerige Destillprodd. erhalt. wurden (1073—1074); Einw. von PCl_5 liefert ein Öl, daraus fraktioniert: α-Aceto-β, γ-dichlorhydrin, β-Chlorhydrinmonoacetat u. -diacetat, sowie unrein. Diacetin (1074—1076); Einw. v. Schwefelchlorür darauf gibt Schwefel u. dieselben Fraktionen wie PCl_5 (1077—1078); Strukturnachweis (1076—1078); Umlagerg. in α, β-Diacetin (1076 u. 1078); wahrscheinl. Bildg. durch Umlagerg. von α, β-Diacetin (1080); Darst. aus sym-Dichlorhydrin durch Erhitz. m. wasserfr. Na-acetat im Rohr, Ausb., Siedep., Zus. (1081). R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1066 u. f.

Diaceto-α-monochlorhydrin: Darst. durch Acetylierg. von α-Monochlorhydrin; Siedep., Ausb., Zus., spez. Gew. (1068—1069); Bildg. durch Acetylierg. von β-Aceto-α-chlorhydrin (1079); Bildg. bei d. Einw. von PCl_5 auf α, β-Diacetin, Ausb., Zus. (1080); Nachweis, daß dieses bei der Behandlg. mit Ag_2O unter Abspaltg. von Acetyl u. Glycerinbildg. teilweise zersetzt, aber nicht in α, β-Diacetin überführt wird (1085); Umwandlg. durch Erhitz. mit Jodkalium in α-Jodhydrindiacetat (1085). R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1068 u. f.

Diaceto-β-monochlorhydrin: Nachw., daß dieses aus reinem α-Monochlorhydrin nicht entsteht, dagegen unter den Acetylierungsprodd. von käufl. α-Monchlorhydrin aufgefund. wurde; Zus. (1069—1070); Bildg. durch Acetylierg. von β-Chlorhydrinmonoacetat, Siedep. (1071); Dichte, Verh. beim Dest. unter gew. Druck (1072); Siedep. u. Zus. eines durch Einw. von PCl_5 auf α, γ-Diacetin erhalt. Prod. (1076). R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1069 u. f.

Diacetonalkohol: Überführg. durch rasche Destill. nach Zusatz von wenig H_2SO_4 in Mesityloxyd. M. Kohn. 779—780.

— Überführg. durch Behandlg. mit Äthylendiaminchlorhydrat, KCN u. KOH in ein Diaminomonooxysäurenitril, welches bei der Verseifg. in das Diaminomonooxysäureanhydrid $C_9H_{18}O_2N_2$ übergeht. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 781—784.

3, 3'-Diacetoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredimethylester: Darst. durch Acetylierg. des 3, 3'-Dioxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredimethylesters mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat; Krystallf., Löslkt., Schmelzp.. Zus. M. Mudrovčić. 1426.

Diacetyl-1,1'-dimethylisatyd: Darst. durch reduz. Acetylierg. des 1-Methylisatins mit Essigsäureanhydrid, Eisessig u. Zinkstaub, Löslkt., Farbe, Krystallf., Spaltbarkt. der Krystalle, Verh. bei Erhitz. u. Schmelzp., Zus., Mol. Gew. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 788, 791—792.

Diacetylisatoxim: Darst. aus Isatoxim durch Acetylierg. mit Essigsäureanhydr., Krystallf., Farbe, Zus., Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1742 bis 1743.

2, 2'-Dialdehydobiphenyl: siehe Diphenaldehyd.

Dializarin: siehe 3, 4, 3', 4'-Tetraoxy-1, 1',-dianthrachinonyl.

Diamid der 2, 2'-Biphenylendiacrylsäure: Darst. aus d. Säure mittels Thionylchlorid u. NH_3, Krystallf., Verh. b. Erhitzen, Zus. R. Weitzenböck. 209.

Diaminomonooxysäureanhydrid: Bildg. eines solchen der Formel $C_9H_{18}O_2N_2$ bei d. Verseifg. des durch Einwirkg. von Äthylendiaminbichlorhydrat, KCN u. KOH auf Diacetonalkohol erhalt. Diaminomonooxysäurenitrils $C_9H_{19}ON_2$, Aussehen; Krystallf., Löslkt., Schmelzp., Zus., Mol. Gew. Überführg. in das Pikrat u. ins saure Oxalat. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 781—786.

Diaminomonooxysäurenitril: Bildg. eines solchen der Formel $C_9H_{19}ON_2$ bei d. Einw. von Äthylendiaminbichlorhydrat KCN u. KOH auf Diacetonalkohol; Verseifg. u. Übergang unter H_2O-Abspaltg. in das entsprech. Säureanhydrid. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 781 u. 783.

α, β'-Diaminopyridin: Darst. seines Jodhydrates u. Gewinng. aus diesem; Farbe; Zus.; Krystallf.; Schmelzp.; Löslkt.; Überführg. ins Chlorhydrat, Chloroplatinat u. Benzoylderivat; Reaktionen. H. Meyer u. F. Staffen. 530—533.

Diammoniakchromihydrat: Bildg.; Zus.; Angabe, daß dieses in reinem Zust. nicht zu erhalten ist; Farbe; Löslkt.; Verh. an d. Luft. M. Z. Jowitschitsch. 241 u. 242.

Dianil des Diphenaldehyds: Darst. aus *o*-Jodbenzalanilin; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Überführg. in Diphenaldehyd. R. Weitzenböck. 207.

Dianilinochinoncarbonsäureäthylester: Darst., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. K. Brunner. 929.

Dianilinochinoncarbonsäuremethylester: Darst. durch Vereinigg. der äther. Lsg. von Chinoncarbonsäuremethylester u. Anilin; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. K. Brunner. 919.

Dianisidin: Überführg. in 3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure. bezw. -dicarbonsäuredimethylester. M. Mudrovčić. 1419—1423.

Dianisyl: Bildg. bei d. Einw. von *p*-Methoxybenzylbromid auf Isopropylmagnesiumchlorid, auf Isobutylmagnesiumbromid, auf tert. Butylmagnesiumchlorid, auf Isoamylmagnesiumbromid u. auf Diäthylcarbinolmagnesiumbromid; Ausb., Schmelzp. E. Späth. 2004—2006.

Di-1-anisyl-di-2-oxynaphtoe-3-säuremethylester-äther: Darst. durch Koch. v. 1-Chloranisyl-2, 3-oxynaphtoemethylester mit Aceton u. H_2O; Farbe, Krystallf., Eigsch., Schmelzp.. Löslkt., Ausb., Farbenreaktionen, Zus. (K. Drechsler). F. Weishut, 1555—1556.

— Aufspaltg. desselb. durch HCl zu 2 Mol. 1-Chloranisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. Derselbe. 1564.

sym-**Di-1-anisyl-2-oxynaphtoe-3-säuremethylester-carbamid:** Darst. d. Erhitzg. von 1-Chloranisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 mit Harnstoff; Ausb., Schmelzp., Farbe, Löslkt., Farbenreaktionen, Zus. F. Weishut. 1558—1559.

Di-1-anisyl-2-oxynaphtoe-3-säuremethylester-imin: Darst. durch Einw. von NH_3 auf 1-Chloranisyl-2-oxynaphtoesremethylester-3 in Benzollösg.; Farbe, Schmelzp., Aussehen, Zus., Farbenreaktionen. F. Weishut, 1557—1558.

2, 2'-Dianthrachinonyläthylen: siehe Anthraflavon.

1, 1'-Dianthrachinonyl-2, 2'-dicarbonsäure: Darst. durch Erhitzg. von 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure mit Kupferpulver in CO_2-Atmosph.; Ausb., Zus.; Überführg. ins Calciumsalz. R. Scholl. 1024—1025.

Diäthylcarbinolbromid: Einw. von Diäthylcarbinolmagnesiumbromid u. von C_6H_5MgBr darauf unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1981 u. 1990.

Diäthylcarbinolmagnesiumbromid: Einw. von Diäthylcarbinolbromid u. von *p*-Methoxybenzylbromid darauf unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1981 u. 2006.

Diäthylcarbinolmagnesiumjodid: Einw. auf p-Methoxybenzylbromid unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 2007.

Diäthylurethan der Isocinchomeronsäure: siehe α, β'-Diäthylurethylpyridin.

α, β'-Diäthylurethylpyridin: Darst., Aussehen, Schmelzp., Zus., Löslkt.; Fluoreszenz der Mutterlauge desselb. H. Meyer u. F. Staffen. 528 u. 529.

Diazoessigester: Einwirkg. von Magnesiumjodmethyl darauf unter Bildung von Glyoxylsäureäthylestermethylhydrazon (?) neben Oxyisobutyraldehydmethylhydrazon (?) (1612—1613, 1619—1624 u. 1631—1632); Einw. von Phenylmagnesiumbromid unter Bildg. von Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazon (1613—1614 u. 1624—1626); Einw. von Äthylmagnesiumjodid (1619 u. 1628—1629); Erörterung seiner Konstitutionsformel (1609 u. f. u. 1631 u. f.). E. Zerner. 1609 u. f.

Diazomethan: Einw. von Benzylmagnesiumchlorid darauf unter Bildg. von Formaldehydbenzylhydrazon neben Dibenzyl (1616—1617 u. 1629). Erörterg. seiner Konstitution (1609 u. f.). E. Zerner. 1609 u. f.

— Einw. von Phenylmagnesiumbromid unter Bildg. von Benzaldehydphenylhydrazon. Derselbe. 1634—1635.

Diazoverbindungen der Fettreihe: Anführg. von experimentell belegten Beispielen für die von Angeli u. Thiele vorgeschlagene offene Formulierung dieser Verbdg.; Erörterung d. Annahme eines einwert. N-Atomes in diesen. E. Zerner. 1609 u. f. u. 1631 u. f.

Dibenzalisocinchomeronsäuredihydrazid: Darst., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Zus. H. Meyer u. F. Staffen. 525.

4, 5-6, 7-Dibenz-△-1, 4, 6-cycloheptatrien-1-aldehyd: Bildg. bei d. Verseifg. des Tetramethylacetals des Biphenylen-2, 2'-diacetaldehyds mit H_2SO_4; Farbe, Krystallf., Geruch, Schmelzp., Zus., Struktur; Oxydation durch CrO_3 in Eisessig u. durch $KMnO_4$ zu Phenanthrenchinon; Nachweis seiner ungesätt. Natur durch Addition von 2 Atomen Brom. R. Weitzenböck. 199—201, 215—217.

1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzoldicarbonsäure: Reduktion mit Jodwasserstoff u. Phosphor im Rohr zu 1, 5-Dibenzyl-2, 4-benzoldicarbonsäure. E. Philippi. 711.

Dibenzoyl-1, 5-dibenzylaminoanthrachinon: Berichtigg. einer früheren Angabe (M. 33, 539 [1912]), wonach dieser Dibenzoylkörper durch alkalische Reduktionsmittel nicht angegriffen wird. Chr. Seer. 579.

4, 4'-Dibenzoyl-3, 3'-dimethoxybiphenyl: Darst. durch Methylierg. des 4, 4'-Dibenzoyl-3, 3'-dioxybiphenyls mit Dimethylsulfat; Löslkt., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Farbenreaktionen. M. Mudrovčić. 1430 bis 1432.

4, 4'-Dibenzoyl-3, 3'-dioxybiphenyl: Darst. aus 3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredichlorid durch Erhitz. m. Benzol u. $AlCl_3$; Löslkt., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus.; Farbenreaktion mit $FeCl_3$ u. mit konz. H_2SO_4; Fluoreszenz; Methylierg. mit Dimethylsulfat zu 4, 4'-Dibenzoyl-3, 3'-dimethoxybiphenyl. M. Mudrovčić. 1429 bis 1430.

Dibenzyl: Bildg. bei d. Einw. von Benzylchlorid auf CH_3MgJ, C_2H_5MgBr u. C_2H_5MgJ. E. Späth. 1991—1995.

1, 5-Dibenzyl-2, 4-benzoldicarbonsäure: Darst. durch Reduktion der 1, 5-Dibenzoyl-2, 4-benzoldicarbonsäure mit HJ u. P im Rohr; Ausb., Farbe, Löslkt., Verh. beim Erhitzen, Zus.; Angabe, daß deren Kondensation mittels konz. H_2SO_4 zum Dianthranol infolge weitgehender Sulfurierg. nicht gelingt. E. Philippi. 706 u. 711—712.

***p*-Dibrom . . .:** siehe Paradibrom . . .

1, 2, 4-Dibromanilin: Diazotierg. u. Kuppelg. des entstand. Diazokörpers mit β-Naphtol-8-sulfosäure, mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure u. mit α_1-Amido-β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure zu Farbstoffen. S. Weber. 251.

Dibrombrenzkatechin-*o*-carbonsäure: Angabe, daß diese beim Kochen mit Wasser oder Anilin im Gegensatz zu anderen substituierten Oxybenzoesäuren kein CO_2 abspaltet. F. v. Hemmelmayr. 374 u. 384.

Dibromcolchicein: Wahrscheinl. Bildg. bei d. Einw. v. methylalkohol. Alkali auf Dibromcolchicin; Zus. (?) S. Zeisel u. R. v. Stockert. 1344.

Dibromcolchicin: Darst. durch Bromierg. von Colchicin in wässerig. Lösg.; Farbe, Ausb., Eigsch., Zus., Schmelzp. (1339—1340); Einwirkg. von methylalkohol. NaOH u. KOH darauf u. Nachw., daß infolge d. Haftfestigkt. des Br nur ein kleiner Teil desselb. abgespalten wird; wahrscheinl. Bildg. von Colchicinabkömmlingg. hiebei (1344—1345). S. Zeisel u. R. v. Stockert. 1339 u. f.

1, 2-Dibrom-4, 5-6, 7-dibenz-△-4, 6-cycloheptadien-1-aldehyd: Darst. durch Addition von Brom an den Aldehyd; Eigsch., Schmelzp., Zus. R. Weitzenböck. 217.

2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoantrachinon: Einw. von sied. Dimethylanilin darauf, wobei 2, 6-Dibrom-1, 4, 5, 8-tetraminoanthrachinon erhalt. wurde; Reaktionsverlauf; über die Natur der Zwischenprodd. A. Zinke. 1008 bis 1010.

Dibromgallussäure: Bestimmg. d. Menge des in einer bestimmt. Zeit beim Koch. mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 und vergleichende Betrachtg. dieser und anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festgkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 378 u. 386.

β-Dibromhydrin: Einwirkg. von Na-acetat u. Ag-acetat auf dieses; siehe Dihalogenhydrine.

5, 7-Dibromisatin: Überführg. durch methylalkohol. Kali u. Dimethylsulfat in 1-Methyl-5, 7-Dibromisatin. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 791.

Dibromnitro-α-resorcylsäure: Angabe, daß diese beim Kochen mit Wasser oder Anilin im Gegensatz zu anderen substituierten Oxybenzoesäuren kein CO_2 abspaltet. F. v. Hemmelmayr. 380 u. 386.

2, 2'-Dibromomethylbiphenyl: Darst. aus 2, 2'-Dimethylbiphenyl durch Bromierg. im Sonnenlicht; Schmelzp., Löslkt., Ausb., Umwandlg. ins 2, 2'-Dicyanomethylbiphenyl und ins 1-Cyan-2-imino-4, 5, 6, 7-dibenz-△-4, 6-cycloheptadien. R. Weitzenböck. 202, 217 u. 218.

Dibrom-*p*-oxybenzoesäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmten Zeit beim Koch. mit Anilin daraus abgespalt. CO_2 und vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festgkt. der Bindung der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 373, 381 u. 386.

Dibrom-α-resorcylsäure: Angabe, daß diese beim Kochen mit Wasser oder Anilin im Gegensatz zu anderen substituierten Oxybenzoesäuren kein CO_2 abspaltet. F. v. Hemmelmayr. 376 u. 382.

Dibrom-β- und γ-resorcylsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmten Zeit beim Koch. mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 und vergleichende Betrachtg. dieser und anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festgkt. der Bindung der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 375, 384, 385 u. 387.

3, 4-Dibromstearinsäure: Darst. durch Einw. von Br auf 3, 4-Ölsäure; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Verh. am Licht, Löslkt., Zus. A. Eckert u. O. Halla. 1819.

4, 5-Dibromstearinsäure: Darst. durch Einw. von Br auf 4, 5-Ölsäure; Farbe, Krystallf., Verh. am Licht, Schmelzp., Zus. A. Eckert u. O. Halla. 1822.

2, 6-Dibrom-1, 4, 5, 8-tetraminoanthrachinon: Bildg. bei d. Einw. von sied. Dimethylanilin auf 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon; Reaktionsverlauf u. -zeitdauer, Löslkt., Farbenreaktionen, Farbe, Krystallf., Verh. b. Erhitz., Zus. A. Zinke. 1008—1010.

Dicarbintetracarbonsäureäthylester: Darst. durch Erhitzen von Brommalonsäureester in Benzollsg. mit wasserfr. K_2CO_3 (623); Siedep., Überführg. durch alkohol. u. wässerig. NH_3 in Asparagindicarbonsäuretetraäthylester (624—625) u. durch reines verflüssigtes NH_3 in Asparagindicarbonsäuretetramid (627—629). R. Scholl, K. Holdermann u. A. Langer. 623 u. f.

Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester: Einwirkg. von absolut. alkohol. NH_3 darauf u. Nachw., daß bei gew. Temp. erst Asparagindicarbonsäuretetraäthylester und aus diesem Asparagindicarbonsäuretetramid gebildet wird; Ausb. E. Philippi u. A. Uhl. 721 u. f.

α, α-Dichloracetessigsäureäthylester: Bildg. neben Jodbenzol bei d. Einw. v. Phenyljodidchlorid auf Acetessigsreäthylester; Siedep., Zus. G. Sachs. 1413—1414.

1, 4-Dichloranthrachinon: Gewinng. aus *o*, *m*-Dichlorbenzoylbenzoesäure mittels konz. H_2SO_4; Schmelzp. G. Egerer u. H. Meyer. 90.

2, 6-Dichloranthrachinon: Darst. aus *p*-Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure durch H_2O-Abspaltg. mittels konz. H_2SO_4, Eigsch., Schmelzp., Zus. G. Egerer u. H. Meyer. 87 u. 88.

2, 7-Dichloranthrachinon: Annahme seiner Gegenwart neben 2, 6-Dichloranthrachinon in dem Wasserabspaltgsprod. aus *p*-Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure. G. Egerer u. H. Meyer. 87.

1, 4-Dichloranthrachinon-β-sulfosaures Natrium: Überführg. in 1,4,7-Trichloranthrachinon zu Identifiziergszwecken. St. Jaroschy. 3.

***p*-Dichlorbenzol:** Kondensation durch $AlCl_3$ mit Phtalsäure zu *o*, *m*-Dichlorbenzoylbenzoesäure u. mit Chlorphtalsäureanhydrid zu *o*, *m*-Dichlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure. G. Egerer u. H. Meyer. 76, 89, u. 90.

***o*, *m*-Dichlorbenzoylbenzoesäure:** Darst. durch Kondensat. von Phtalsäure u. *p*-Dichlorbenzol mittels $AlCl_3$, Krystallf., Schmelzp., Zus., Umwandlg. durch konz. H_2SO_4 in 1, 4-Dichloranthrachinon. G. Egerer u. H. Meyer. 89 u. 90.

o, *m*-**Dichlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure:** Darst. durch Kondensat. von 4-Chlorphtalsäure(-anhydrid) u. *p*-Dichlorbenzol mittels $AlCl_3$, Schmelzp., Überführg. in den Pseudomethylester u. in 1, 4, 7-Trichloranthrachinon. G. Egerer u. H. Meyer. 90.

o, *m*-**-Dichlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure-ψ-methylester:** Gewinng. aus der Säure, Schmelzp. G. Egerer u. H. Meyer. 90.

s-**Dichlorhydrin:** Überführg. durch Erhitz. mit entwässert. Na-Acetat im Rohr in α, γ-Diacetin, Nachw., daß es mit Ag-Acetat sehr träge reagiert, Siedep. des reinen symetr. Dichlorhydrins. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1081.

α, β-**Dichlorhydrinacetat:** siehe α-Aceto-β, γ-dichlorhydrin.

1, 4-**Dichlorphtalsäure:** Gewinng. aus einem Gemisch der drei isomeren Dichlorphtalsäuren, Kondens. ihres Anhydrides mit Chlorbenzol mittels $AlCl_3$ zu Trichlorbenzoylbenzoesäure. St. Jaroschy. 1 u. 2.

α, β-**Dichlorpropylacetat:** siehe α-Aceto-β, γ-dichlorhydrin.

6, 6' (?)-**Dichlor-3, 4, 3', 4'-tetramethoxy-1, 1'-biphenyl:** Darst. durch Erhitz. von 5 (?)-Chlor-4-jodveratrol mit Kupferpulver, Farbe, Krystallf, Schmelzp., Ausb., Löslkt., Verh. geg. konz. H_2SO_4. Chr. Seer u. E. Karl. 636 u. 646, 647.

2, 2'-**Dicyanomethylbiphenyl:** Darst. aus 2, 2'-Dibromomethylbiphenyl (217), Überführg. durch Erhitz. mit konz. HCl in 2, 2'-Biphenylendiessigsäure (218 u. 219). R. Weitzenböck. 217—219.

Di-*p*-, **bezw. Di-*m*-dimethoxydibenzyl:** Bildg. bei d. Einw- von *p*-, bezw. *m*-Methoxybenzylbromid auf C_2H_5MgCl, C_2H_5MgBr, C_2H_5MgJ, *n*-Propylmagnesiumbromid u. Diäthylcarbinolmagnesiumjodid, bezw. CH_3MgBr, Ausb., Schmelzp. Eigsch., Zus. (Dr. Bregant), Mol. Gew. E. Späth. 2003, 2004 u. 2007, bezw. 1998–1999.

Di-*p*-**dimethoxydiphenyl:** Bildg. bei d. Einw. von CH_3MgJ auf *p*-Methoxybenzylbromid, Schmelzp., Ausb., Zus. E. Späth. 2002.

Diffusion: Angabe, daß Polonium nicht die Fähigkt. besitzt, durch tierische Blase oder Pergamentpapier zu diffundieren. F. Paneth. 401 u. 402.

— Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit von Colchicin gegen Wasser u. Vergleich mit der von Chlornatrium gegen Wasser; tabellar. Darst. d. erhaltenen Werte. S. Zeisel u. K. v. Stockert. 1330 u. 1331.

Dihalogenhydrine: Nachw., daß d. Einw. von Acetaten auf diese verschiedenartig verläuft: *s*-Dichlorhydrin mit wasserfr. Na-Acetat im Rohr erhitzt gibt α, γ-Diacetin, β-Dibromhydrin mit Na-Acetat, bezw. Ag-Acetat gibt versch. nicht näher unters. Prodd., jedoch nicht das erwartete α, β-Diacetin, das ebensowenig aus β-Dijodhydrin rein erhalt. wurde; bei letzt. Reakt. entst. neben viel Essigsäure ein Jodhydrinmonoacetat u. ein stark jodhältiges Diacetin. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1081 bis 1084.

Dihydrocumarin: siehe Melilotsäureanhydrid.

Diisoamyl: Bildg. bei d. Einw. v. Isoamylmagnesiumbromid auf Isoamylbromid u. auf *p*-Methoxybenzylbromid, Ausb., Siedep. E. Späth. 1981 u. 2006.

Diisooktyl: Bildg. bei d. Einw. von sek. Oktylbromid auf C_2H_5MgBr, auf *n*-Propylmagnesiumbromid u. auf sek. Propylmagnesiumchlorid., Ausb., Siedep., Mol-Gew. E. Späth. 1985 u. 1986.

Dijodäthan: Bildg. beim Darüberleiten von Jodäthyl über glühenden Bimsstein u. Einleiten der hiebei gebildeten ungesätt. Kohlenwasserstoffe in Jodjodkaliumlösg. A. Klemenc. 911—912 u. 912 Anm. 1.

β-Dijodhydrin: siehe Dihalogenhydrine.

Dijodratanhin: Darst. d. Einwkg. von Jod auf alkalische *l*-Ratanhinlsg.; Eigsch., Zersetzgsp., Zus. (Philippi). G Goldschmiedt. 661 u. 662.

Dikaliumsalz der .... säure: siehe Kaliumsalz.

3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure: Darst. aus Dianisidin durch Diazotierg. in salzs. Lösg., Überführg. des Diazotierungsprd. ins Nitril u. Verseifg. dieses mit alkohol. Kali, Eigsch., Ausb., Überführg. in den Methylester u. Rückgewinng. daraus; Löslkt., Farbe, Krystallf., Schmelp., Zus., Überführg. ins K- u. Ag-Salz u. durch Kochen mit HBr od. HJ in die freie 3, 3'-Dioxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure. M. Mudrovčić. 1419—1424.

— Überführung durch Thionylchlorid in 3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredichlorid. Derselbe. 1427.

3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäurediamid: Darst. aus d. entsprech. Dichlorid mit NH_3, Krystallf., Löslkt., Zus., Schmelzp. M. Mudrovčić. 1427 u. 1428.

3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredichlorid: Darst. durch Kochen d. freien Äthersäure mit Thionylchlorid, Löslkt., Krystallf., Schmelzp., Zus., Überführg. ins Diamid und durch Kochen mit Benzol u. $AlCl_3$ in 4, 4'-Dibenzoyl-3, 3'-dioxybiphenyl. M. Mudrovčić. 1427 u. 1428.

3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredimethylester: Darst. durch Veresterg. d. Säure mit CH_3OH u. konz. H_2SO_4. Eigsch., Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Ausb., Zus., Überführg. durch Koch. mit HBr oder HJ in 3, 3'-Dioxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure. M. Mudrovčić. 1420, 1423 u. 1424.

3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäurenitril: Darst. aus Dianisidin durch Diazotierg. dieses in HCl-Lösg. und Umwandlg. des Diazotiergsprod. nach Sandmeyer ins Nitril, Eigsch., Löslkt., Ausb., Reinheit, Verseifg. zur Säure. M. Mudrovčić. 1419 bis 1420.

Dimethylacetal des *o*-Jodphenylacetaldehyds: Darst., Siedep., Ausb., Eigsch., Geruch, Zus., Überführg. durch Erhitzen mit Kupferpulver in 2, 2'-Biphenylendiacetaldehydtetramethylacetal. R. Weitzenböck. 199 u. 214.

— des Phenylacetaldehyds: Bldg. neben dem Tetramethylacetal des 2, 2'—Biphenylendiacetaldehyds beim Erhitzen von *o*-Jodphenylacetaldehyd mit Kupferpulver, Eigsch., Siedep. Derslbe. 215.

***p*-Dimethylaminobenzaldehyd:** Nachw., daß dieser bei der Perkin'schen Reakt. durch Kondensat. mit Natriumacetat keine Zimtsäure, liefert u. daß bei Verwendg. von Kaliumacetat Zimtsäurebildg. zwar erfolgt, jedoch in geringerem Masse, als bei Verwendg. von gewöhnl. Benzaldehyd. H. Meyer u. R. Beer. 651 u. 652.

Dimethylanilin: Verwendg. als Reinigungsmittel für Thionylchlorid. H. Meyer u. K. Schlegl. 569 u. 569, Anm. 1.

— Einw. von sied. Dimethylanilin auf 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon, wobei durch wiederholtes Umkrystall. 2, 6-Dibrom-1, 4, 5, 8-tetraminoanthrachinon erhalten wurde; Reaktionsverlauf. A. Zinke. 1008 bis 1010.

s-Bis-**Dimethyläthyläthan:** Bildg. bei der Einw. v. *n*-Propylmagnesiumbromid auf tert. Amylchlorid; Ausb.. Siedep. E. Späth. 1982.

1, 1-Dimethyläthylen: Bildg. bei d. Einw. v. C_6H_5MgBr auf tert. Butylbromid. E. Späth. 1990.

Dimethyläthylphenylmethan: Bildg. bei d. Einw. v. CH_3MgBr auf Phenylmethyläthylmethylbromid; Ausb., Siedep. E. Späth. 2011.

Dimethyläthylpropylmethan: Bildg. bei d. Einw. v. *n*-Propylmagnesiumbromid auf tert. Amylchlorid, Ausb., Siedep., Mol. Gew. E. Späth. 1982.

2, 2'-Dimethylbiphenyl: Bromierg. im Sonnenlicht zu 2, 2'-Dibromomethylbiphenyl. R. Weitzenböck. 217.

1, 1'-Dimethylisatyd: Stammsubstanz des durch reduzierende Acetylierg. von 1-Methylisatin erhaltenen Diacetyl-1, 1'-dimethylisatyds. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 788 u. 789. Anm. 2.

2, 3-Dimethylnonan: Bildg. bei d. Einw. v. sek. Propylmagnesiumchlorid auf sek. Oktylbromid, Ausb., Siedep. E. Späth. 1986.

2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-säurelacton: Überführg. durch Einw. von Magnesiummethyljodid nach Grignard in 2, 4, 5-Trimethyl-hexan-2, 4, 5-triol (1730 u. 1733) u. durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid in das Anhydrid des 5, 5-Diphenyl-2, 4-dimethylpentan-2, 4, 5-triols (1731 bis 1732 u. 1735). M. Kohn. 1730 bis 1735.

Dimethylphloroglucin: Über die Kondensation dieses mit Furfurol u. mit *l*-Xylose unter d. Einfl. von konz. HCl. F. Wenzel. 1948 bis 1950.

Dimethylsulfat: Verwendg. bei der Überführg. von Isatin in 1-Methylisatin u. dessen Bromsubstitutionsprodukte. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 787 u. f.

Dimethyltrimethylenbromid: siehe Propan-1, 3-dibrom-2, 2-dimethyl.

α, β'-Dimethylurethylpyridin: Darst., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Fluoreszenz der Mutterlauge; Zus. H. Meyer u. F. Staffen. 530.

Dinaphtanthracen: Nachw. daß dies bei d. Redukt. von Diphtaloylbenzol durch Destillation mit Zinkstaub nicht entsteht. E. Philippi. 707 u. 712.

lin-**Dinaphtanthracendichinon:** siehe Diphtaloylbenzol.

Di-α-naphtoylbenzol: Darst. u. Eigsch. der 3 isomeren Di-α-naphtoylbenzole. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1493 u. f.

m-**Di-α-naphtoylbenzol:** Darst. d. Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Isophtalylchlorid u. Naphtalin, Ausb., Zus., Eigsch., Krystallf., Löslkt., Lösgsfarbe in konz. H_2SO_4. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1498 u. 1499.

o-**Di-α-naphtoylbenzol:** Darst. aus 2, 5-Di-α-naphtyl-3, 4-benzfurfuran durch Oxyd. mit $Na_2Cr_2O_7$, Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Löslkt., Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4, Überführg. mittels Hydrazinhydrat in 1, 4-Di-α-naphtylphtalazin. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1501 bis 1502.

p-Di-α-naphtoylbenzol: Darst. d. Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch v. Terephtalylchlorid u. Naphtalin; Eigsch., Ausb., Zus., Siedep., Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Lösgsfarbe in konz. H_2SO_4. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1497 u. 1498.

α, α-Dinaphtyl: Bildg. bei d. Einw. v. α-Naphtylmagnesiumbromid auf tert. Butylbromid; Siedep.; Schmelzp. Zus. E. Späth. 2014.

2, 5-Di-α-naphtyl-3, 4-benzfurfuran: Darst. d. Einw. von α-Naphtylmagnesiumbromid auf α-Naphtylphenylcarbinol-o-carbonsäurelakton, Aussehen, Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Zus., Löslkt., Farbe u. Fluoreszenz d. Lösgg.; Oxydat. m. $Na_2Cr_2O_7$ zu o-Di-α-naphtoylbenzol. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1500 u. 1501.

1, 4-Di-α-naphtylphtalazin: Darst. aus o-Di-α-naphtoylbenzol u. Hydrazinhydrat; Krystallf., Schmelzp., Zus., Löslkt. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1502.

Dinitrobenzoesäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmten Zeit beim Kochen mit Anilin aus der 2, 4- u. der 3, 5-Dinitrobenzoesäure abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellung der Substituenten auf die Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 379 u. 387.

Dinitro-β-resorcylsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit beim Koch. mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 378, 386 u. 387.

Diopsid: Versuche zur Darst. von Chromdiopsid mit einem Gehalt an Cr_2O_3 der größer ist als in den natürl. Chromdiopsiden. C. Doelter. 1108—1112.

Diorthochlorbenzalisocinchomeronsäuredihydrazid: Darst., Aussehen Löslkt., Schmelzp., Zus. H Meyer u. F. Staffen. 525.

Di-ortho-dimethoxy-dibenzyl: Bildg. bei d. Einw. von p-Methoxybenzylbromid auf C_2H_5MgCl, C_2H_5MgBr u. C_2H_5MgJ; Ausb., Siedep., Schmelzp., Zus. E. Späth. 1996 u. 1997.

Dioxindol: Darst. einiger Dioxindole durch Einw. magnesiumorgan. Verbdgen. auf Methylisatin. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1745 u f.

α, β-Dioxyaldehyde: Über ihre Kondensation mit Phloroglucin; siehe Glycerinaldehyd.

2, 3-Dioxybenzencarbonsäure (1): siehe Brenzkatechin- o-carbonsäure.

2, 5-Dioxybenzencarbonsäure (1): siehe Gentisinsäure.

2, 6-Dioxybenzencarbonsäure (1): siehe γ-Resorcylsäure.

3, 4-Dioxybenzencarbonsäure (1): siehe Protokatechusäure.

3, 5-Dioxybenzencarbonsäure (1): siehe α-Resorcylsäure.

Dioxybenzoesäuren: Einw. von konz. HNO_3 auf diese u. Nachweis, daß hierbei im allgem. die oxydierende Wirkg. über die nitrierende überwiegt. F. v. Hemmelmayr. 811 u. f.

Dioxybiphenyldicarbonsäuren: Darst. d. 3, 3'-Dioxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure u. einiger Derivate derselb. M. Mudrovčić. 1419 u. f.

3, 3'-Dioxybiphenyl- 4, 4'-dicarbonsäure: Darst. über ihre Methyläthersäure bezw. ihren Ätherester durch Kochen mit HBr od. HJ; Farbe, Aussehen, Löslkt., Farbenreaktion mit $FeCl_3$; Schmelzp., Verh. beim Erhitz., Zus. Verh. gegen Thionylchlorid beim Kochen, Veresterg. mit CH_3OH u. H_2SO_4 zum Dimethylester. M. Mudrovčić. 1419 u. 1425.

3, 3'-Dioxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredimethylester: Darst. durch Veresterg. d. Säure mit CH_3OH u. H_2SO_4, Krystallf., Löslk., Schmelzp., Zus. Überführg. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. wasserfr. Na-Acetat in 3, 3'-Diacetoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredimethylester. M. Mudrovčic. 1425—1426.

4, 4'-Dioxy-3, 3'-dimethoxy- 1, 1'- dianthrachinonyl: Darst. durch Erhitzen von 3, 4, 3' 4'-Tetramethoxy- 1, 1'-dianthrachinonyl mit $AlCl_3$; Ausb., Farbe, Krystallf., Verh. beim Erhitz., Zus., Löslkt., Farbenreaktionen, Färbungsvermögen, Verh. geg. konz. H_2SO_4. Chr. Seer u. E. Karl. 633, 643 u. 644.

Dioxymethylxanthydrol: Darst. durch Einwirk. von CH_3MgJ auf Euxanthon; Färbg. der Lösg., Verh. gegen Reagenzien u. hierbei auftretende Färbg.; Ausb., Verh. b. Erhitz. Schmelz.-, bezw. Zersetzgp., Struktur, Krystallbenzol, Zus., Überführung ins Chlorhydrat. E. Zerner u. C. v. Löti. 990—992.

Dioxymethylxanthydrolchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des Dioxymethylxanthydrols.

Dioxyphenylxanthydrol: Bildg. u. Darst. aus Euxanthon durch Einw. von C_6H_5MgBr.; Abhängigkt. der Farbe d. Lösg. hierbei von der Temp.; Ausb., Farbe, Löslkt., Schmelzp. Lösgsfarbe in KOH, Zus.; Überführg. ins Chlorhydrat und in den Äthyläther zum Zwecke der Identifizierg. mit einem von Aickelin erhaltenen Produkt. E. Zerner u. v. Löti. 983 u. 986—988.

Dioxyphenylxanthydroläthyläther: Darst. aus dem Chlorhydrat; Schmelzp., Identifizierg. mit einem von Aickelin dargestellten Präparat. E. Zerner u. C. v. Löti. 987 u. 988.

Dioxyphenylxanthydrolchlorhydrat: siehe Chlorhydrat des Dioxyphenylxanthydrols.

***p*-Dioxyphtalimid:** Darst. durch Erwärmen von Cyangentisinsäuremethylester mit konz. H_2SO_4; Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Krystallwassergehalt, Zus.; Löslkt., Fluoreszenz, Überführg. ins Bleisalz. K. Brunner. 922 u. 923.

***p*-Dioxyphtalsäure:** Bildg. beim Erhitzen von Cyangentisinsäuremethylester mit konz. KOH; Ausb., Farbe, Krystallf., Löslkt., Fluoreszenz, Verh. gegen Reagenzien; Schmelzp. Zus., Überführung ins Bleisalz u. in ihr Anhydrid. K. Brunner. 924—926.

p-Dioxyphtalsäureanhydrid: Darst. durch Sublimation der freien Säure beim Erhitzen im Vacuum; Löslkt. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Hygroskopizität, Zus.; Überführung ins Diacetat. K. Brunner. 926 u. 927.

1, 6-Dioxypyren: Darst. aus 2, 2'-Biphenylendiessigsäure durch Kondensat. mittels Chlorzink, bezw. aus dem Chlorid der Säure mittels $AlCl_3$; Ausb., Zus., Löslkt., Farbe, Fluoreszenz, Verh. b. Erhitz.; Redukt. durch Zinkstaubdestillation, bezw. durch Erhitzen mit HJ u. P zu Pyren. R. Weitzenböck. 203 u. 219—223.

Dioxystearinsäure: Abscheidg. als Oxydationsprod. der Ölsäure aus dem mit alkal. Permanganat oxydierten Gemisch der aus d. Erdnußöl gewonnenen ungesätt. Säuren. H. Meyer u. R. Beer. 1207—1208.

Diphenaldehyd: Abscheidg. aus seinem Dianil; Krystallf., Schmelzp., Oxydation zu Diphensäure (207); Überführg. d. Kochen mit Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid in 2, 2'-Biphenylendiacrylsäure (198 u. 208); daneben entsteht das Lacton der Biphenylen-2-carbinol-2'-carbonsäure (209). R. Weitzenböck. 198 u. 207—209.

Diphensäure: Darst. aus d. Aldehyd durch Oxydation mit alkal. $KMnO_4$; Schmelzp. R. Weitzenböck. 207.

Diphenyl: Bildg. dieses neben Formaldehydbenzylhydrazon (?) bei d. Einw. v. Benzylmagnesiumchlorid auf Diazomethan; Schmelzp., Zus. E. Zerner. 1629.

— Bildg. bei d. Einw. v. Phenylmagnesiumbromid, bezw. -jodid auf Isobutylbromid, tert. Butylbromid, γ-Brompentan, γ-Jodpentan u. Brombenzol; Ausb., Schmelzp. E. Späth. 1989—1991.

Diphenylbrommethan: Einw. von CH_3MgBr, C_2H_5MgBr u. C_2H_5MgJ darauf in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth, 2011 u. 2012.

1, 2-Diphenylbutan: Bildg. bei d. Einw. von C_2H_5MgBr auf Benzylchlorid; Siedep., Zus., Mol. Gew. E. Späth. 1994.

5, 5-Diphenyl-2, 4-dimethylpentan-4-amino-2, 5-diol: Bildg. bei d. Einw. von Magnesiumphenylbromid auf 2, 4-Dimethylpentan-2-amino-4-ol-1-säurelacton; Eigsch., Überführg. mittels mäßig konz. H_2SO_4 in die kryst. Anhydrobase $C_{19}H_{23}ON$, Zus., Krystallf., Schmelzp. Löskt. der letzteren. M. Kohn. 1733, 1738 u. 1739.

5, 5-Diphenyl-2, 4-dimethylpentan-2, 4, 5-triol: Bildg. seines Anhydrids durch Einw. v. Phenylmagnesiumbromid auf 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-säurelacton; Eigsch., Siedep., Löslkt., Schmelzp., Zus. M. Kohn. 1731, 1732 u. 1735.

α, β-Diphenyl-α, β-di-2-oxynaphtoesäure-3-methylesteräthan: Darst. durch Einw. von metall. Na auf 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Farbenreaktionen; Zus. L. Roslav. 1505.

— Bildg. neben 1-Hydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 bei d. Einw. v. Alkalien oder Säuren auf 1-Benzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterpyridiniumchlorid; Identifizierg., Zus. Mol. Gew. Derselbe. 1516.

γ, δ-Diphenylhexan: Bildg. bei d. Einw. v. C_2H_5 Mg Br auf α-Brom-α-phenylpropan; Schmelzp., Zus. E. Späth. 2010.

Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazon: Bildg. bei d. Einw. v. Phenylmagnesiumbromid auf Diazoessigester; Krystallf., Schmelzp., Farbenreaktionen, Löslkt., Ausb., Zus. Einw. von verd. H_2SO_4 darauf unter Bildg. eines roten Anhydrokörpers $C_{20}H_{16}N_2$. E. Zerner. 1613—1615, 1624—1627.

Diphtaloylbenzol: Angabe, daß bei seiner Redukt. durch Destill. mit Zinkstaub wohl nicht Dinaphtanthracen, sondern ein Körper $C_{22}H_{12}O_4$ gebildet wird, der auch beim Verküpen von Diphtaloylbenzol mit alkal. Hydrosulfit u. Einleiten v. Luft in die Küpe entsteht und der wahrscheinl. die Struktur eines lin-Phtaloyloxyanthranols besitzt; Reduktion mit HJ + P führt zu einem Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{20}$ = Hexahydrodinaphtanthracen (?). E. Philippi. 706—708, 712 u. 713.

Dipikrat des Dithiobrenzcatechins: Darst. aus d. Dithiol mit Pikrylchlorid; Farbe, Schmelzp., Löslkt. Zus. (Dr. Lieb). J. Pollak. 1681 u. 1682.

Dispersitätsgrad von Kolloiden: Über die Änderung der Teilchengröße von Kolloiden u. ihren Zusammenhang mit der Adsorptionsfähigkeit und mit der elektr. Leitfähigkt. in Lösgg. solcher Salze, die zeitliche Hydrolyse erleiden u. hierbei in Kolloid u. Elektrolyt zerfallen. C. L. Wagner 100 u. ff.

Distearinsäure-Palmitinsäureglycerid: siehe β-Palmitodistearin.

Disulfiddistearinsäure: Darst. durch Oxydat. der Merkaptanostearinsäure mit alkohol. Jodlösg.; Löslk., Farbe, Krystallf., Schmelzp., K-Salz. A. Eckert u. O. Halla. 1812.

Dithiobrenzcatechin: Darst. durch Redukt. von *o*-Benzoldisulfochlorid mit Sn u. konz. HCl; Bildg. einer roten Sn-Verbdg. des Dithiobrenzcatechins hierbei als Nebenprod.; Geruch, Schmelzp., Erstarrgsp., Siedep., Löslkt., Zus. (Dr. Lieb) (1676 u. 1677); Verh. geg. mit $SnCl_2$ gebeizte Baumwolle (1678); Ausb., Oxydierbarkt. (1679 u. 1680); Kondensation mit Monochloressigsäure (1680); Überführg. ins Diacetylprod., in d. Dimethyläther (1681) u. in ein Dipikrylderivat (1681 u. 1682). J. Pollak. 1676 u. f.

— Nachw. seiner trotz des gleichen Schmelzp. mit Dithioresorcin bestehenden Verschiedenheit von diesem durch Vergleich der Kondensationsprodd. beider Verbdgg. mit Monochloressigsäure. Derselbe. 1682 u. 1683.

Dithiobrenzcatechindiacetat: Darst. Aussehen, Schmelzp., Löslkt. Zus. (Dr. Lieb). J. Pollak. 1681.

Dithiobrenzcatechindimethyläther: Darst. aus d. Dithiol mit Dimethylsulfat; Eigsch. Zus. J. Pollak. 1681.

Dithioresorcin: Nachw. seiner Verschiedenht. von Dithiobrenzcatechin (aus *o*-Benzoldisulfochlorid durch Reduktion mit Sn u. konz. HCl) durch Vergleich der Methyläther u. der Kondensationsprodd. mit Monochlor-

essigsäure der beiden Dithiole; Darst. des Kondensationsprodkt. des Dithioresorcins mit Monochloressigsäure; Eigsch., Schmelzp., Löslkt. u. Zus. (Dr. Lieb) des letzteren. J. Pollak. 1682 u. 1683.

Di-*p*-toluylbenzoldicarbonsäuren: Bildg. der beiden Isomeren 1, 5-Di-*p*-toluyl-2, 4-benzoldicarbonsäure u. 1, 4-Di-*p*-toluyl-2, 5-benzoldicarbonsäure durch Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid u. Toluol mittels $AlCl_3$; Löslkt., Struktur, Angabe, daß Ringschluß durch Abspaltg. v. H_2O nicht erfolgt; Schmelzp., bezw. Verh. b. Erhitz., Zus., Redukt. der 1, 5-Di-*p*-toluyl-2, 4-benzoldicarbonsäure über das Lakton zur entspr. 1, 5-Di-*p*-tolyl-2, 4-benzoldicarbonsäure. E. Philippi. 708—709 u. 713—715.

1, 5-Di-*p*-tolyl-2, 4-benzoldicarbonsäure: Bildg. in gering. Menge neben dem Lakton $C_{24}H_{18}O_4$ bei d. Redukt. der 1, 5-Di-*p*-toluyl-2, 4-benzoldicarbonsäure mittels Zinkstaub u. Kupfer in alkal. Lsg., bezw. mittels Jodwasserstoff u. Phosphor; Trenng. vom Lakton; Schmelzp., Zus. E. Philippi. 709—710, 714 u. 715.

Divanillidenisocinchomeronsäuredihydrazid: Darst., Schmelzp., Löslkt., Farbe, Krystallf. Eigsch., Zus. Halochromieerscheing. H. Meyer u. F. Staffen. 526 u. 527.

Diveratryl: siehe 3, 4, 3', 4'-Tetramethoxy-1, 1'-biphenyl.

Dokosylalkohol: Darst. durch Redukt. von Behensäureamid mittels Na in Amylalkohol; Schmelzp., Ausb. u. Verbessergsmöglichkt. derselben; Überführg. in Dokosyljodid. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1129 u. 1130.

Dokosyljodid: Darst. aus Dokosylalkohol, HJ u. Phosphor in Eisessiglösg.; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. (1130 u. 1131); Überfhrg. mittels der Na-Malonestersynthese in norm. Tetrakosansre. (1133). H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, 1130, 1131 u. 1133.

Dokosylmalonsäure: Bildg. als Zwischenprod. bei der Na-malonestersynthese der normal. Tetrakosansäure vom Dokosyljodid ausgehend. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1133.

Dotriacontan: Abscheidg. aus Candelillawachs; Schmelzp., Zus., Siedep., Identifizierg. dieses Prod. mit synthet. aus Cetyljodid mittels Na erhaltenem Dotriacontan. H. Meyer u. W. Soyka. 1163 u. 1165.

— Bildg. bei d. Einw. v. CH_3MgJ auf Cetyljodid; Schmelzp. E. Späth. 1987.

Drehungsvermögen: Nachw., daß die durchdringende Radiumstrahlg. auch in sterilisierten Rohrzuckerlösgg. eine Abnahme des Drehungsvermögens bewirkt; quantit. Bestg. derselben u. Nachw., daß ihre Geschwindigkt. geringer ist als in nicht sterilisierten Lösgg. A. Kailan. 359—364.

— Nachw., daß das opt. Drehgsverm. einer norm. wässerig. Traubenzuckerlösg. sich unter d. Einfluß d. durchdring. Ra-Strahlg. nicht ändert; Anführg. dieser Beobachtg. als Beweis dafür, daß die diesbezügl. bei Rohrzuckerlösg. beobacht. Abnahmen auf Inversion durch die $H^{\cdot}$-Ionen der dort in d. Ra-Strahlg. gebild. Säure zurückzuführen sind. Derselbe. 1269—1273.

Durchdringende Radiumstrahlung: siehe Radiumstrahlen.

E.

Echtponceau *B*: Zus.; Bestimmg. seines Reinheitsgrades durch Titration mit Titantrichloridlsg. nach Knecht u. mit Methylenblaulsg. nach Pelet (264 u. 265); vergleichende Untersuchg. der Brauchbkt. dieser beiden u. d. kolorimetrischen Methode zur Bestimmg. der Flotte dieses Farbstoffes u. seiner auf Seide fixierten Menge (274 u. 275). H. Salvaterra. 264 u. 274.

Echtscharlach *PX*: Zus.; Bestimmg. seines Reinheitsgrades durch Titration mit Titantrichloridlsg. nach Knecht (266); Vergleichende Untersuchg. der Brauchbarkt. dieser u. der kolorimetrischen Methode zur Bestimmg. der Flotte dieses Farbstoffes u. seiner auf Seide fixierten Menge (276). H. Salvaterra. 266 u. 276.

Eisen: Über die elektrolyt. Darst. einer Eisen-Nickellegierg.; siehe Ferrisulfat.

Eisenacetat: Verwendg. seiner Lösg. zum Studium der zeitlichen Hydrolyse, wobei aus Lösgg., die außer Essigsäure keinen anderen Elektrolyten enthalten, keine Ausscheidg. erfolgt, wohl aber bei Anwesht. fremder Elektrolyte, z. B. nach K_2SO_4-Zusatz; Leitvermög. der Lösg. bei An- u. Abwesenheit fremder Elektrolyte. C. L. Wagner. 166—169.

Eisenammoniumalaun: Verwendg. verschied. konzentr. Lösgg. zum Studium d. zeitl. Hydrolyse; Nachw., daß hierbei d. elektr. Leitvermög. der Lösgg. keine »Verzögerungserscheinungen« aufweist, daß sich stets ein gelbbrauner Niederschlag ausscheidet u. die Lösg. klar, bezw. farblos wird und daß auch hiernach das Leitvermög. der Lösg. noch ansteigt (103—110); Nachweis, daß nach Zusatz von Agar-Agar oder Gelatine kein Niederschlag ausfällt u. das elektr. Leitvermög. sich kaum ändert (112—127). C. L. Wagner. 103—127.

Eisenchlorid: Verwendg. verschied. konzentr. Lösgg. zum Studium der zeitl. Hydrolyse; Nachweis, daß hierbei das elektr. Leitvermögen unmittelbar nach der Verdünng. »Verzögerungserscheinungen« aufweist, die durch Anwesenheit von dispersitätsvermindernden SO_4''-Jonen abgekürzt werden; Verzögerg. der zeitl. Hydrolyse durch Zusatz von Agar-Agar u. Gelatine als Schutzkolloid; Nachweis, daß reine $FeCl_3$-Lsgg. nach erfolgter Hydrolyse klar bleiben, während sie durch SO_4''-Jonen von einer bestimmten Konzentration an ausgeflockt werden; Verfolgg. des optischen Verhaltens im Ultramikroskop u. Nachweis, daß im Verlaufe der zeitl. Hydrolyse eine sukzessive Verminderg. der Teilchenzahl, folglich auch eine solche der adsorbierenden Fläche des kolloidalen Eisenhydroxyds stattfindet. C. L. Wagner. 129—166 u. 933—942.

— siehe auch Ferrichlorid.

— siehe auch Farbenreaktionen.

Eisenhydroxyd: Beobachtg., daß ein durch Fällg. von kalter $FeCl_3$-Lsg. mit NH_3 erhaltenes $Fe(OH)_3$ nicht vollständig von adsorbiertem u. okkludiertem NH_3 befreit werden kann. C. L. Wagner. 111.

Eisenhydroxyd: Ultramikroskopisch geführt. Nachw., daß im Verlaufe der zeitl. Hydrolyse von $FeCl_3$-Lösg. eine sukzessive Verminderg. der Teilchenzahl des kolloidalen Eisenhydroxyds, somit auch eine Abnahme seiner adsorbierenden Fläche stattfindet. Derselbe. 934 u. f.

Eisen-Nickel-Legierungen: siehe Legierungen.

Eisenquelle von Bad Ratzes: Abklingungskurve ihrer induzierten Aktivität. M. Bamberger u. K. Krüse. 421.

Eisessig: siehe Essigsäure.

Elektrolyse: Beobachtg u. Registrierg. period. Erscheingg. (Stromstärkeändergg.) bei der Elektrolyse; siehe: Periodische Erscheinungen.

— Angabe des für die H-Entwicklung u. die Metallabscheidg. aus einem Metallsalzelektrolyt. notwend. Potentiales; Bedingg. zur gleichzeit. elektrolyt. Abscheidg. zweier Metalle aus einer Lösg. R. Kremann, C. Th. Suchy u. R. Maas. 1758—1761.

— Über elektrolyt. Abscheidg. von Legiergg., besond. von Nickeleisenlegiergg. bei gew. Temp. aus Eisen-Nickelsulfatlösg. ohne u. mit Zusätzen von Kaliumoxalat, H_2SO_4 u. Zitronensäure. Dieselben. 1757 u. f.; siehe auch Legierungen.

Elektrolytisches Thermoelement: siehe Thermoelement.

Elektromotorische Kraft: Messg. dieser in einig. elektrolyt. Thermoelementen u. Nachw., daß sie in diesen von der Temperatur u. von der Konzentration abhängt. R. Kremannn u. F. Noss. 19 u. f.

Elemente: Nachweis, daß sich Soddy's Ansicht von dem gleichen chem. Verhalten verschied. Elemente u. von ihrer gegenseitig. Vertretbarkt. auch auf elektrochem. Gebiete bewährt. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1594 u. f; siehe auch Zersetzungsspannung u. Radioelemente.

Enstatit: siehe Magnesiummetasilikat.

Erdalkaliacetate: Nachw., daß das Leitvermög. dieser in Essigsre. mit dem Atomgew. des Kations steigt u. ferner, daß das Äquivalentleitungsvermög. ein Minimum u. ein Maximum aufweist und daß in dem dazwisch. lieg. Konzentrationsgebiet das Äquivalentleitv. mit steigender Verdünng. abnimmt; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. dieser Werte u. Hinweis auf das analoge Verhalten d. Alkaliacetate. K. Hopfgartner. 1320—1324.

Erdalkalien: Über eine neuartige, durch die Wasserstoffflamme hervorgerufene Luminiszenz an Erdkali-, besonders Calciumpräparaten, welche Wismut oder Mangan enthalten, sowie über den Nachweis von Spuren der letzteren. J. Donau. 949 u. f.

— Über einige neue Verbindgg. von N u. H mit diesen; Nachw., daß die Neigg. d. Erdalkalimetalle, sich mit N u. H zu verbinden, mit steigend. At. Gew. wächst u. daß umgekehrt die Anlagergsfähgkt. ihrer Nitride für H mit steigend. At. Gew. abnimmt. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1685 u. f.

Erdalkalijodide: siehe auch — jodid.

Erdalkalijodide: Über den Einfluß der durchdringend. *Ra*-Strahlen auf diese; Nachweis, daß die dadurch erfolgende Zersetzg. der Alkali- u. Erdalkalijodide in neutral. u. salzs. Lösg. im allgem. gleichartig verläuft. A. Kailan. 1245 u. f.

Erdnußöl: siehe auch Arachis hypogäa.

— Zusammenstellg. der älteren Literatur über das Arachisöl; Nachw., daß beide Arten desselb. (Arachisöl und Arachismargarine) gleiche Zus. haben u. neben Lignocerinsäure u. Arachinsäure Palmitinsäure, aber keine Stearinsäure, von unges. Säuren, Ölsäuren u. Linolsäuren, aber keine Hypogäasäure enthalten; Verseifg. des Arachisstearins, bezw. -öles mit Lithiumoxyd u. Zersetzg. der Lithiumsalze mit konz. HCl unter Abscheidg. u. Trennung der Fettsäuren; Schmelzp., Menge, Trenng. u. Identifizierg. der letzteren sowie der ungesättigten Säuren. H. Meyer u. R. Beer. 1195 u. f.

Ergosterin: Nachweis des Vork. von Ergosterinen im Pilze *Armillaria mellea* Vahl. J. Zellner. 322 u. 323.

— Abscheidg. von Körpern der Ergosteringruppe aus den ätherlösl. Verseifgsprodd. des aus den Pilzen *Lactarius piperatus* L. u. *Pholiota squarrosa* Müll. gewonnenen Fettes; Ausb.; Eigsch.; Schmelzp. Derselbe. 824 u. 329.

— Abscheidg. eines Gemisches ergosterinartig. Stoffe aus dem unverseifb. Anteil des aus dem Pilz *Polyporus betulinus* Fr. mittels Petroläther extrahierten Fettes; Löslkt; Krystallf.; Schmelzp.; opt. Drehgsvermög. Derselbe. 331.

Essigsäure: Über den Ersatz von Essigsäureanhydrid durch Eisessig bei der Perkin'schen Reaktion u. Nachw., daß die Ausb. an Säure unter Umständen hierdurch verbessert wird. H. Meyer u. R. Beer. 655 u. 656.

— Angabe eines neu berechneten x-Wertes der Boedecker'schen Verteilgsformel für diese Säure. G. v. Georgievics. 737.

— Bildg. als Nebenprod. bei d. Oxydation des Colchicins mit $H_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4 zu Oxycolchicin; desgleichen beim Kochen von Oxycolchicin mit Kalilauge. S. Zeisel u. A. Friedrich. 1182—1186.

— Bestimmg. der Säuremenge, die in einem gemessenen Zeitabschnitt durch ultraviolette Strahlen in wässerig. Lösg. zersetzt wird. A. Kailan. 1217 u. f.

— Nachw. ihrer Bildg. neben Acetaldehyd in Äthylalkohol unter d. Einfl. d. durchdring. *Ra*-Strahlen; Ermittlg. d. gebild. Menge. Derselbe. 1274—1282.

Essigsäureanhydrid: Nachweis, daß dessen Gegenwart für das Gelingen der Perkin'schen Reaktion im allgem. nicht notwendig ist und daß dessen Ersatz durch das Säurehydrat die Ausb. unter Umständen verbessert. H. Meyer u. R. Beer. 653—657.

ψ-Ester: siehe Pseudoester.

Euklas: Wahrscheinl. Bildg. desselb. bei d. Versuch seiner Synthese durch Zusammenschmelzen von Berylliumcarbonat, Tonerde, SiO_2 u. NaF; Krystallf. u. opt. Eigsch. (Dr. Michel). C. Doelter. 1098.

Euphorbia antisiphylitica: Über das aus dieser Pflanze gewonnene Wachs; siehe Candelillawachs.

Euxanthon: Überführg. durch Einw. von C_6H_5MgBr in Dioxyphenylxanthydrol; Nachw., daß das Euxanthon auch hier nicht in seiner orthochinoiden, sondern in seiner normalen benzoiden Form in Reaktion tritt; über die Farbe des Euxanthons u. dessen Struktur. C. Zerner u. C. v. Löti. 981 u. f.

— Überführg. mittels CH_3MgJ nach Grignard in Dioxymethylxanthydrol. Dieselben. 990.

Euxanthondimethyläther: Redukt. mittels Natriumamalgam zum Carbinol; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslkt. Verh. gegen Reagenzien u. Zus. des Reduktionsprod. E. Zerner u. C. v. Löti. 985 u. 993.

Euxanthon-1-methyläther: Überführg. durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid nach Grignard in 1-Methoxy-7-oxyphenylxanthydrol. E. Zerner u. C. v. Löti. 990.

— Reduktion mittels Natriumamalgam; Schmelzp., Farbe u. Konstitution des Reduktionsprod. Dieselben. 985 u. 986 u. 993 u. 994.

Euxanthon-7-methyläther: Überführg. durch Einw. von C_6H_5MgBr nach Grignard in 7-Methoxy-1-oxyphenylxanthydrol. E. Zerner u. C. v. Löti. 988.

— Reduktion mittels Natriumamalgam; Eigsch. u. Struktur des Reduktionsproduktes. Dieselben. 992 u. 993.

Exobasidium Vaccinii Woron: siehe Pilze, Pilzgallen.

F.

Fällen kleiner Substanzmengen: siehe Mikroanalyse.

Farbe: Angabe, daß d. Farbe der Radiumsalze von d. Temp., bei der die Salze getrock. wurd., beeinflußt wird. O. Hönigschmid. 289.

— Angabe, daß d. Farbe des Euxanthons u. seiner Derivate an das zur Carbonylgruppe orthoständ. Hydroxyl gebunden ist. E. Zerner u. C. v. Löti. 981 u. 982.

— Beisp. f. d. Abhänggkt. d. Lösungsfarbe eines Stoffes (1-Chloranisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 in Benzol+Ag_2SO_4) von d. Temp. F. Weishut. 1550.

Farbeiweiß: siehe Chromoproteïd.

Farbenreaktionen: Eintreten solcher bei der Einwirkg. von konz. H_2SO_4 auf aromat. Ketonsäureester u. -pseudoester u. darauf begründete Unterscheidungsmöglichkeit beider. G. Egerer u. H. Meyer. 70, 73, 85 u. 88 u. St. Jaroschy. 3—5.

— Beschreibg. solcher, die bei der Untersuchg. des blauen Farbstoffes von *Crenilabrus pavo* beobachtet wurden. R. v. Zeynek. 536 u. f.

Farbenreaktionen: Eintreten solcher bei der Behandlg. des Blaufarbstoffes von *Rhizostoma Cuvieri* mit verschiedenen Reagentien. R. v. Zeynek. 611 u. f.

— Beobachtg. einer grünen beim Versetzen des Reaktionsprod. der Einwirkg. von konz. HCl auf Oxycolchicin mit Ferrichloridlösg. S. Zeisel u. A. Friedrich. 1185.

— Angabe solcher, die bei Behandlg. von verschied. Kondensationsprodukten des 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylesters mit den verschiedensten, Farbenreaktionen bewirkenden Reagentien beobachtet wurden. L. Roslav, 1505 u. f.; M. Rebek, 1523 u. f.; F. Weishut, 1549 u. f.; J. Seib, 1568 u. f.

Farbstoff $C_{16}H_{10}N_2Cl[SO_4]Na$: Darst. aus diazotiertem *o*-, *m*- u. *p*-Chloranilin durch Kuppelg. mit β-Naphtol-8-sulfosäure in Sodalösg., bezw. Natriumacetatlösg. Farbe; Ausb.; Struktur; Löslkt.; Zus. S. Weber. 245, 246 u. 252.

— $C_{16}H_{10}N_2Br[SO_4]Na$: Darst. aus diazotiertem *o*-, *m*- u. *p*-Bromanilin durch Kuppelg. mit β-Naphtol-8-sulfosäure in Sodalösg.; Farbe; Ausb.; Struktur; Löslkt.; Zus. Derselbe. 246 u. 247.

— $C_{16}H_{10}N_2J[SO_4]Na$: Darst. aus diazotiertem *o*-, *m*- u. *p*-Jodanilin durch Kuppelg. mit β-Naphtol-8-sulfosäure in Sodalösg.; Farbe; Ausb.; Struktur; Löslkt.; Zus. Derselbe. 247 u. 248.

— $C_{16}H_{11}N_2[SO_4]Na$: Darst. aus diazotiertem Anilin durch Kuppelg. mit β-Naphtol-8-sulfosäure in Sodalösg.; Zus. Derselbe. 248.

— $C_{16}H_9N_2Cl[S_2O_7]Na_2$: Darst. aus diazotiertem *o*-, *m*- u. *p*-Chloranilin durch Kuppelg. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure in Sodalösg.; Farbe; Ausb.; Löslkt.; Zus. Derselbe. 248 u. 249.

— $C_{16}H_9N_2Br[S_2O_7]Na_2$: Darst. aus diazotiertem *o*-, *m*- u. *p*-Bromanilin durch Kuppelg. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure in Sodalösg.; Farbe; Zus. Derselbe. 248 u. 249.

— $C_{16}H_9N_2J[S_2O_7]Na_2$: Darst. aus diazotiertem *o*-, *m*- u. *p*-Jodanilin durch Kuppelg. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure in Sodalösg.; Farbe; Zus. Derselbe. 248 u. 249.

— $C_{16}H_{10}N_2[S_2O_7]Na_2$: Darst. aus diazotiertem Anilin durch Kuppelg. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure; Zus. Derselbe. 250.

— $C_{16}H_{11}N_3Br[SO_4]Na$: Darst. durch Kuppelg. von *m*- u. *p*-Bromanilin mit α_1-Amido-β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure; Farbe; Löslkt.; Zus. Derselbe. 250.

— $C_{16}H_{12}N_3[SO_4]Na$: Darst. durch Kuppelg. von Anilin mit α_1-Amido-β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure; Farbe; Löslkt. Derselbe. 250.

— $C_{16}H_9N_2Br_2[SO_4]Na$: Darst. durch Kuppelg. von diazotiertem 1, 2, 4-Dibromanilin mit β-Naphtol-8-sulfosäure; Ausb.; Löslkt. Derselbe. 251.

— $C_{16}H_8N_2Br_2[S_2O_7]Na_2$: Darst. durch Kuppelg. von diazotiertem 1, 2 4-Dibromanilin mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure; Ausb.; Löslkt. Derselbe. 251.

Farbstoff $C_{16}H_{10}N_3Br_2[SO_4]Na$: Darst. durch Kuppelg. von diazotiertem 1, 2, 4-Dibromanilin mit α_1-Amido-β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure; Ausb.; Löslkt. Derselbe. 251.

— Über den blauen Farbstoff aus den Flossen des *Crenilabrus pavo*; Vork.; Reindarst.; Eigsch.; Charakterisierg. seiner opt. Qualitäten durch spektrophotometrische Aufnahme seines Lichtabsorptionsvermögens; Löslichkt. u. Fällgs.- sowie Farbenreaktionen des reinen Farbstoffes u. Charakterisierg. dieses als Chromoproteid, aus dem bei vorsichtigem Abbau die prosthetische Farbkomponente in Verbindg. mit einem Teile des eigentl. Eiweißmoleküles abgeschieden wird. R. v. Zeynek. 535.

— Über den blauen Farbstoff der Qualle *Rhizostoma Cuvieri;* siehe Zoocyanin.

— siehe auch Küpenfarbstoff.

Farbstoffbestimmungsmethoden, quantitative: Vergleichende Untersuchg. der von Knecht, Pelet u. der kolorimetrischen, angewendet auf reine Farbstoffe, gefärbte Seide u. Farbflotten; Nachweis, daß sich nur die Knecht'sche Methode zur direkten Titration der Seide eignet u. auch sonst die besten Resultate gibt u. daß die kolorimetrische Methode bei Farbflotten versagt. H. Salvaterra. 258 u. f.

Farbstoffe: Darst. u. vergleichende Untersuchg. einiger ortho-, meta- u. parahalogensubstituierter Azofarbstoffe; siehe Azofarbstoffe.

— Vergleichende Untersuchg. der quatitativen Methoden zur Farbstoffbestimmg. von Knecht, Pelet u. der kolorimetrischen, angewendet auf reine Farbstoffe, gefärbte Seide und Farbflotten; Nachweis, daß die Affinität der Farbstoffe zur Seide mit zunehmender Zahl der Sulfoxylgruppen abnimmt. H. Salvaterra. 255 u. f.

Farbflotten: siehe Farbstoffbestimmungsmethoden.

Ferrichlorid: Nachw., daß dieses bereits bei gew. Temp. durch Zinn zu $FeCl_2$ reduz. wird (53); Ermittlg. seiner Lösgsfähigkt. für Kupfer, wobei es zu $FeCl_2$ reduz. wird; Nachw., daß diese Lösgsfähgkt. mit d. Temp. wenig variiert (66). R. Kremann u. F. Noss. 53 u. 66.

— siehe auch Eisenchlorid.

Ferrisulfat: Beobachtg. period. Stromstärkeändergg. an der Kathode bei d. Elektrolyse einer Ferri-Nickelsulfatlösg. u. über die Abscheidg. einer 50%-igen Eisen-Nickellegierg.; graph. u. tabellar. Darst. der Versuchsresultate; Nachw., daß diese period. Erscheingg. an die gleichzeit. Anwesht. von Ferri- u. Nickelsulfat gebund. erscheinen. R. Kremann. 1003—1005; siehe auch Legierungen.

Ferrosulfat: Über die elektrolyt. Abscheidg. von Eisen-Nickellegierg. aus $FeSO_4$-$NiSO_4$-Lösg. R. Kremann, C. Th. Suchy u. R. Maas. 1757 u. f. siehe auch Legierungen.

Fett: Nachweis des Vork. von Fett im Pilze *Armillaria mellea* Vahl. J. Zellner. 322.

— Nachweis des Vork. eines Fettes im Pilze *Lactarius piperatus* L., bei dessen Verseifg. ein ergosterinartiger, ein harzartiger, ein der Purinreihe

angehörender Körper, sowie Lecithin, Phosphorsäure. Cholin u. Stearinsäure erhalten wurden. Derselbe. 324—327.

Fett: Abscheidg. eines solchen aus dem Pilz *Pholiota squarrosa* Müll.; Eigsch.; Ausb.; Spaltg. desselb. in Lecithin, eine den Ergosterinen angehörige Substanz u. einen harzartig. Körper. Derselbe. 329.

— Abscheidg. eines solchen aus dem Pilz *Polyporus betulinus* Fr. durch Extraktion mit Petroläther; Ausb.; Eigsch.; aus seinem unverseifb. Anteil wurden abgeschieden: ergosterinart. Stoffe, Cerebrin, Harz, ein hochmolekularer Alkohol, der Polyporol genannt wurde, Fettsäuren u. ein Körper unbekannter Natur. Derselbe. 331 u. 332.

— Nachweis des Vork. von fettartigen Körpern in den Giftsubstanzen des Schleimes von *Rhizostoma Cuvieri*. R. v. Zeynek. 590 u. f.

— Untersuchg. des ternären Systems Tripalmitin-Stearinsäure-Palmitinsäure als Beitrag zur Synthese der natürlichen Fette vom Standpunkt der Phasenlehre. R. Kremann u. H. Klein. 1291 u. f.

— Über den Hirschtalg (Fett von *cervus elaphus*); Eigsch., Konstanten u. Ermittlg. seiner Bestandteile, Nachweis von β-Palmitodistearin darin. J. Klimont u. E. Meisl. 1489—1492.

— Verwendg. von sog. »Ramsay-Fett« als Dichtgsmittel für Glasschliffe, die während des Erhitz. in hohem Vakuum gekühlt werd. müssen. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1686.

Fettsäuren: Nachw. des Vork. solcher, besonders von Palmitinsäure im Pilze *Armillaria mellea* Vahl. J. Zellner. 322.

— Nachw. des Vork. solcher im Pilze *Lactarius piperatus* L., wo sie die Hauptmenge des in ihm enthaltenen Fettes bilden u. hauptsächl. aus Stearinsäure bestehen. Derselbe. 325—327.

— Abscheidg. solcher nicht näher untersuchter aus dem Pilze *Polyporus betulinus* Fr. Derselbe. 332.

Feuchtigkeit: Über den Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes von Sauerstoff auf die Ausbeute an Ozon. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 667.

Filtrieren kleiner Niederschlagsmengen: siehe Mikroanalyse.

Fluor: Über die Ersetzbarkeit des Wassers bezw. der OH-Gruppe in Silikaten durch Fluor. C. Doelter. 1095, 1096 u. 1098.

Formaldehyd: Angabe, daß im Gegens. zu einer früher. Annahme (Pribram u. Franke, M. f. Ch. 33, 143) bei der Bestrahlg. von Formaldehyd mit ultraviolettem Licht keine Esterbildung erfolgt. A. Franke u. E. Pollitzer. 799.

— Nachw., daß sich aus diesem u. *p*-Nitrophenylhydrazin in d. Wärme u. bei Gegenw. von überschüssig. Formaldehyd ein Kondensatprod. bildet, das aus 2 Mol. Formaldehydnitrophenylhydrazon durch Abspaltg. von 1 Mol. NH_3 entstand. zu sein u. die Zus. eines 1, 4-Bisnitrophenyl-1, 2, 4-dihydrotriazols zu haben scheint; Angabe, daß der von Bamberger angegeb. Nachw. des Formaldehyds mit *p*-Nitrophenylhydrazin nur beim Arbeiten bei gew. Temp. unter Vermeidg. eines

großen Überschusses von Formaldehyd gelingt; über die Farbe des hierbei gebildeten Nitrophenylhydrazons. E. Zerner. 957—961.

Formaldehydbenzylhydrazon: Wahrscheinl. Bildg. dieses neben Diphenyl bei d. Einw. v. Benzylmagnesiumchlorid auf Diazomethan; Krystallf.; Schmelzp., Verh. geg. Reagentien. Zus. E. Zerner. 1616, 1617 u. 1629.

Formaldehyd: Einw. von Benzylhydrazin darauf. E. Zerner. 1617 u. 1630.

— Kondensation desselb. mit Phloroglucin; siehe Phloroglucin.

Formaldehydnitrophenylhydrazon: siehe Formaldehyd.

Formylviolett S 4 B: Verwendg. seiner Lösg. zur Bestimmg. des Reinheitsgrades von Malachitgrün durch Titration nach Pelet. H. Salvaterra. 258 u. 259.

***p*-Fuchsin:** Zus., Bestimmg. seines Reinheitgrades durch Titration mit Titantrichloridlsg. nach Knecht u. mit Orange GRX-Lsg. nach Pelet (260); Verwendg. seiner Lösg. zur Titration von Orange G nach Pelet (267); vergleichende Untersuchg. der Brauchbarkt. der genannten beiden u. der kolorimetrischen Methode zur Bestimmg. der Flotte dieses Farbstoffes u. seiner auf Seide fixierten Menge (271). H. Salvaterra. 260 u. 271.

Furfurol: Über dessen Kondensation mit Dimethylphloroglucin unter d. Einfl. von konz. HCl. F. Wenzel. 1948 u. 1949.

G.

Gallen: Siehe Pilzgallen.

Gallussäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit beim Koch. mit Anilin daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festgkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr, 372, 381 u. 383.

Gärungsamylalkohol: Siehe Amylalkohol.

Gelatine: Verwendg. in verschied. prozentiger Lösg. als ein die Hydrolyse verzögerndes Schutzkolloid bei der Untersuchg. der zeitlichen Hydrolyse von Eisenammoniumalaun u. Eisenchloridlösg. u. Nachweis, daß Gelatine hierbei stärker wirkt als Agar-Agar (112—127, 163—166); Reinigg. des Handelsproduktes durch Wässerg.; elektr. Leitvermögen, Neigung zur Gelbildg. (112). C. L. Wagner 112—127 u. 163—166.

Gentisinsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit beim Koch. mit Anilin daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festigk. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr, 371 u. 382.

— Überführg. durch Nitrierg. in absolut-ätherischer Lösg. mit konz. HNO_3 in Nitrogentisinsäure. Derselbe. 814 u. 819—820.

— Veresterg der Säure mit Methylalkohol u. konz. H_2SO_4. K. Brunner. 916, Anm. 2.

Gentisinsäuremethylester: Darst. durch Veresterg. d. trockenen Säure mit Methylalkohol u. konz. H_2SO_4; Ausb.; Schmelzp. K. Brunner, 916, Anm. 2.

— Oxydation mittels Ag_2O zu Chinoncarbonsäuremethylester. Derselbe 916.

— Verbindg. durch Erwärmen m. Chinoncarbonsäuremethylester zu Chinhydroncarbonsäuremethylester. Derselbe. 918.

Geoffroyin: Angabe, daß dieses identisch ist mit Ratanhin und die Zus. der β-*p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure besitzt. G. Goldschmiedt, 664.

Gerbstoff: Abscheidg. eines solchen aus Pilzgallen von Alpenrosenblättern sowie aus letzteren selbst durch Extraktion mit Äther, Alkohol u. Wasser; quant. Bestimmg. desselben. J. Zellner, 313—316.

Giftsubstanzen: Untersuchg. der Art, der Eigensch. u. der Wirkung solcher der Rhizostome, welche ihre spezif. Reizwirkg. hervorbringen; Angabe, daß dies alkohol- u. ätherlösl. Substanzz. u. eine dem Cholin nahestehende Base sind; als Hauptbestandteil der aggressiven Nesselfäden des Rhizostomen Schleimes wurde Kieselsäure nachgewiesen. R. v. Zeynek 582—594.

Giftwirkung: Angabe, daß die Adsorption der Säuren durch Schafwolle u. ihre Giftwirkg. auf Bakterien parallel laufen. G. v. Georgievics. 748.

Glukose: Siehe Traubenzucker.

Glycerin: Acetylierg. mit Eisessig, wobei entgegen den Angaben Seelig's vorwiegend α, γ-Diacetin entsteht; Angabe, daß Zugabe von konz. H_2SO_4 die Acetylierg. hier ungünstig beeinflußt. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar, 1066.

Glycerinaldehyd: Darst.; über dessen Kondensation mit Phloroglucin; Eigsch. u. Zus. des Kondensates; Reaktionsschema seiner Bildg. F. Wenzel. 1937—1940.

Glykolaldehyd: Über dessen Kondensation mit Phloroglucin durch konz. H_2SO_4. F. Wenzel. 1937.

Glyoxylsäureäthylestermethylhydrazon: Wahrscheinl. Bildg. dieses neben Oxyisobutyraldehydmethylhydrazon (?) bei der Einw. von Magnesiumjodmethyl auf Diazoessigester. Ausb., Krystallf., Löslkt., Schmelzp., Verh. geg. Reagentien, Zus., Beständigkt., Spaltg. durch Erhitz. m. verd. H_2SO_4 in Glyoxylsäureäthylester u. Methylhydrazin (-sulfat); Acetylierg., Konstitution. E. Zerner. 1612—1613, 1619—1624 u. 1631—1632.

Glyoxylsäureäthylesterphenylhydrazon: Darst. aus dem aus Glyoxylsäureäthylestermethylhydrazon mit verd. H_2SO_4 abgespalt. Glyoxylsäureäthylester zum Zwecke der Identifizierg. des letzteren; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Farbenreaktionen, Zus. E. Zerner. 1622—1623.

Gneis: Petrographische Beschreibg. des Gneis aus dem Antholzertal (Bad Salomonsbrunn), (Dr. R. Grengg); M. Bamberger u. K. Krüse. 1466 u. 1467.

Gold: Angabe einer Methode zur Darst. besonders reiner kolloidaler Goldlösg. J. Donau. 950.

Goldchlorid: Angabe, daß diese Verbindg. in verd. Lösg. durch Bestreichen mit einer Wasserstoffflamme unter Purpurrotfärbg. der Lösg. reduziert wird; Bildg. von kolloidalem Gold hierbei von besonderer Reinheit. J. Donau. 950.

Goldsalz des β-Nitropyridins: Darst., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. F. Friedl. 762.

Granit: Petrographische Beschreibg. des Granits von Tscherms bei Lana (Schreiberhof), (Dr. R. Grengg). M. Bamberger u. K. Krüse. 1464—1466.

Grignardsynthesen: Feststellg. der Alkyltypen, die sich für diese Reaktion besonders fähig erweisen u. Ermittlg. der Unterschiede im Reaktionsverlauf bei Verwendg. von Cl-, Br- u. J-Alkylen. E. Späth. 1965 u. f.

Guajakol: Angabe seines maßanalyt. bestimmt. Methoxylgehaltes als Beleganalyse für die Brauchbkt. einer neuen Methoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 909.

H.

Halochromie: Auftreten dieser Erscheing. beim Divanillidenisocinchomeronsäuredihydrazyd. H. Meyer u. F. Staffen, 526 u. 527.

— Beobachtg. dieser Erscheing. an dem Kondensationsprod. $C_{12}H_{12}O_5$ aus 1 Mol. Phloroglucinmonomethyläther + 1 Mol *l*-Xylose — 3 Mol H_2O. F. Wenzel. 1952.

Halogenalkyle: Über die Einwirkg. solcher auf Alkylmagnesiumhaloide unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1965 u. f.

Halogene: Über Halogensubstitutionsprodukte einiger Azofarbstoffe u. über den Einfluß der Art, Stellung u. Zahl der eingetretenen Halogenatome auf die Eigensch. der Farbstoffe, wobei mit steigendem Atomgew. der Halogene eine Vertiefg. der Nuance, besseres Egalisiervermögen, größere Licht- u. Waschechtheit u. größeres Färbevermögen beobachtet wurde. S. Weber. 243 u. f.

— Über deren analyt. Bestimmg. in aromat. Sulfosäurederivaten. H. Meyer u. K. Schlegel. 569.

— Über den Ersatz von aromat. gebund. Halogen durch die OH-Gruppe. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1668—1670.

Hämolytische Wirkung der Säuren: Angabe, daß die Intensität dieser mit der der Adsorption der Säuren durch Schafwolle parallel läuft. G. v. Georgievics 749.

Harnstoff: Über die Anlagerg. desselben an die Doppelbindg. im β-Aminokrotonsäureester unter Bildg. von β-Amino-β-uramidobuttersäureester. E. Philippi. 1191—1193.

Harz: Nachw. des Vork. von harzartigen Körpern in den Giftsubstanzen des Schleimes von *Rhizostoma Cuvieri*. R. v. Zeynek. 590 u. f.

— Abscheidg. eines solchen aus dem Candelillawachs; Eigensch. H. Meyer u. W. Soyka. 1162.

Harz: Abscheidg. eines solch. aus Pilzgallen von Alpenrosenblättern sowie aus letzteren selbst durch Extraktion mit Petroläther u. Äther. J. Zellner, 312 u. 313.

— Abscheidg. harzart. Körp. aus d. Pilzen *Lactarius piperatus* L., *Pholiota squarrosa* Müll. *u. Polyporus betulinus* Fr., Eigensch. Derselbe. 324, 329, 331 u. 332.

— Bildg. harziger Prodd. bei d. Einw. von konz. HCl auf Oxycolchicin. S. Zeisel u. A. Friedrich. 1185.

Harzsäuren: Abscheidg. solcher aus dem Pilze *Polyporus betulinus* Fr., Aussehen, Farbenreaktionen. J. Zellner. 333.

Hentriacontan: Zusammenstellg. der Literatur über das Vork. dieses Kohlenwasserstoffes in Pflanzenstoffen u. Angabe, daß für d. Vork. dieses in Naturprodd. mit Ausnahme des Petroleums noch kein Beweis erbracht worden sei, u. daß das vermeintl. Hentriacontan das Dotriacontan oder Triacontan oder ein Gemisch beider vorstellt. H. Meyer u. W. Soyka. 1165—1168.

***n*-Heptadekan:** Bildg. bei d. Einw. von CH_3MgJ auf Cetyljodid, Ausb., Siedep., Mol. Gew. E. Späth. 1988.

Hexadekan: Siehe Diisooktyl.

Hexadekylen: Bildg. bei d. Einv. von CH_3MgJ auf Cetyljodid; Ausb., Siedep. E. Späth, 1988.

Hexahydrodinaphtantracen: Wahrscheinl. Bildg. bei der Redukt. von Diphtaloylbenzol mit Jodwasserstoff u. Phosphor im Rohr; Verh. geg. konz. H_2SO_4; Löslkt., Schmelzp., Zus. E. Philippi. 708 u. 713.

Hexamethyläthan: Über dessen Bildg. bei d. Einw. von CH_3MgJ auf tert. Butylbromid. E. Späth. 1980.

Hexamethyltriamidotriphenylmethan: Bildg. durch Einwirkg. von verd. Mineralsäuren auf Tetramethyldiamidobenzhydrol, Schmelzp., S. Fischl. 337 u. 338.

***n*-Hexan:** Bildg. neben CO als Hauptprod. bei dem Zerfall des Önanthols unter d. Einfl. ultraviolett. Lichtes, Ausb., Siedep , Zus., Mol. Gew. A. Franke u. E. Pollitzer. 801 u. 802.

Histidin: Abspaltg. aus Karnosin u. Verwendg. seines schwer lösl. Monopikrolonates zur quantit. Bestimmg. des aus Karnosinfraktionen von Pferdefleisch u. von Liebig'schem Fleischextrakt abspaltbaren Histidins, bezw. des der Menge des letzteren entsprechend. Karnosins. M. Mauthner. 889—893.

Histidinpikrolonat: Siehe Histidin u. Karnosin.

Hüfner'sches Spektrophotometer: Verwendg. zur Untersuchg. des Lichtabsorptionsvermögens von *Crenilabrus*-Blau u. von Zoocyanin. R. v. Zeynek. 538 u. f. u. 617 u. f.

Hydrazin: Nachweis, daß bei d. Einw. von Hydrazinsalzen auf geschmolz. Chloralhydrat eine Verbindg. aus 1 Mol. des ersteren u. 2 Mol. des letzteren entsteht unter Austritt von 3 Mol. Wasser u. wie es scheint auch von 2 Atomen Wasserstoff. G. Knöpfer. 769 u. f.

Hydrazopyridin: Darst. durch Reduktion von Azopyridin; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Eigensch., Löslkt., Zus. F. Friedl. 765.

Hydrocarbostyril: Bild. durch Erhitz. von *o*-Chlorphenylpropionsäure mit konz. NH_3 u. Kupferpulver unter Druck; Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp. H. Meyer u. R. Beer. 1179.

Hydrolyse, zeitliche: Erklärg. dieses Vorganges für Lösgg. solcher Salze, bei denen das eine Hydrolysenprodukt in kolloider Form auftritt; Zusammenhang der Änderg. des elektr. Leitvermögens solcher Lösgg. mit der Dispersitätsänderg. des Kolloids u. der damit sich ebenfalls ändernden Adsorption des anderen Hydrolysenproduktes; durch Versuche mit Eisenammoniumalaun und Eisenchlorid geführter Nachweis, daß durch Zusatz von Schutzkolloiden die zeitliche Hydrolyse verlangsamt, dagegen durch »fällende« Jonen z. B. SO_4'' beschleunigt wird; die Verfolg. der zeitl. Hydrolyse des $FeCl_3$ durch die katalyt. Wirkg. des SO_4''-Jons bietet eine Möglichkeit zum Nachweis kleiner Mengen dieses Anions; zeitl. Hydrolyse von Eisenacetatlösgg. u. von Zirkonnitratlösgg. C. L. Wagner. 99 u. f. u. 931 u. f.

— Verfolg. des optischen Verhaltens von Eisenchlorid u. Zirkonnitratlösgg. bei der zeitl. Hydrolyse im Ultramikroskop u. Nachweis, daß eine sukzessive Verminderg. der Teilchenzahl des Kolloids [$Fe(OH)_3$] u. somit auch eine Abnahme seiner adsorbierenden Fläche stattfindet. Derselbe. 931 u. f.

1-Hydroxyanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Einw. von H_2O auf d. entsprech. 1-Chloranisylprod., Farbe, Schmelzp., Ausb., Löslkt., Farbenreaktionen, Zus.; tabellar. Angabe d. gemess. Umsetzungsgeschwindigk., Änderg. der Lösungsfarbe. F. Weishut, 1553—1555.

— Verätherg. der (nur lose gebund.) OH-Gruppe durch Kochen mit CH_3OH unter Bildg. des entsprech. 1-Oxymethylanisylderivates. Derselbe. 1563.

1-Hydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Bildg. bei d. Einw. von Ag_2O auf 1-Benzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterpyridiniumchlorid u. ebenfalls daraus neben α, β-Diphenyl-α, β-di-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-äthan bei der Einw. von Alkalien oder Säuren. Schmelzp. L. Roslav. 1515 u. 1516.

Hydroxylgruppe: Über den Einfluß der Anzahl u. Stellg. dieses Substituenten in den Oxybenzoesäuren auf die Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 382 u. f.

— Angabe, daß die Farbe des Euxanthons u. seiner Derivate an das zur Carbonylgruppe orthoständige Hydroxyl gebunden ist. E. Zerner u. C. v. Löti. 981 u. 982.

— Nachweis, daß die Geschwindigk. der durch ultraviolette Strahlen bewirkten Zersetzg. zweibasischer Fettsäuren durch Eintritt einer alkohol. OH-Gruppe ins Molekül erhöht wird. A. Kailan. 1219.

— Über ihren Eintritt an Stelle von aromat. gebund. Halogen. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1668—1670.

Hydroxylionen: Über den Einfluß ihrer Konzentration auf die Geschwindigk. der Oxydation von S_4O_6''-zu SO_4''-Jonen. E. Abel u. G. Baum. 440.

1-Hydroxy-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Einw. von H_2O auf 1-Brom-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3, Farbe, Schmelzp., Löslkt., Krystallf., Zus., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1528 u. 1529.

— Überf. durch Schmelzen in 1-*p*-Xylyliden-2-oxynaphtoesäure-3-methylesteräther. Derselbe. 1530.

Hypogäasäure: Nachweis, daß diese weder im Arachisöl noch im Arachisstearin enthalten ist. H. Meyer u. R. Beer. 1197 u. 1206—1208.

I.

Iminocyandibenzcycloheptadien: siehe 1-Cyan-2-imino-4, 5, 6, 7-dibenz-Δ-4, 6-cycloheptadien.

Inaktivierung eines Katalysators: siehe Katalyse.

Indigolösung: Verwendg. zur Verdeutlichg. der Endreaktion bei der Titration von Naphtolgelb S mit Titantrichloridlsg. nach Pelet. H. Salvaterra. 261 u. 262.

Indikatoren, radioaktive: Über die Verwendbarkeit der Radioelemente, besonders des Radium D, dann des Thorium B, Radium B u. Aktinium B zum qualit. u. quant. Nachweis von außerordentlich geringen Bleimengen; Bestmg. mit Hilfe von Ra D als Indikator der Löslkt. d. $PbCrO_4$ in Wasser und des PbS in reinem u. in mit H_2S gesättigt. Wasser. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1401—1406.

Inosit: siehe Mannit.

Inversion des Rohrzuckers: Bstmg. ihrer Größe u. Geschwindigkt. in nicht sterilisierten Zuckerlösgg., die der Einwirkung durchdringender Radiumstrahlen ausgesetzt waren. A. Kailan. 359—364.

— Angabe, daß diese hier (siehe vorher) durch die H-Jonen der gebild. Sre. bewirkt wird. Derselbe. 1269—1271.

Jonium: Über dessen Verwendbarkeit als »radioaktiver Indikator« des Thoriums bei d. analyt. Bestmg. sehr geringer Mengen des letzteren. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1406.

Isatin: Überführg. durch methylalkohol. Kali in N-Isatinkalium u. Umwandlg. des letzteren mittels Dimethylsulfat in 1-Methylisatin. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 787—789.

— Überführg. durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat u. KOH u. u. nachherig. Ansäuern in Isatoxim. Dieselben. 1741—1742.

Isatoxim: Darst. durch Einwirkg. von Hydroxylaminchlorhydrat und KOH auf Isatin u. nachherig. Ansäuern mit verd. HCl oder H_2SO_4: Zus., Schmelzp.; Acetylierg. zu Diacetylisatoxim. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1741 u. 1742.

Isoamylbromid: Einw. auf Isoamylmagnesiumbromid unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1981.

Isoamylmagnesiumbromid: Einw. auf Isoamylbromid u. auf *p*-Methoxybenzylbromid. E. Späth. 1981 u. 2005.

Isobehensäure: Bildg. beim Abbau der Lignocerinsäure nach Ponzio (1118 u. f.); Beschreibg. einer Methode zu ihrer Abscheidg. aus den Reaktionsprodd., die beim Abbau der unges. Säure $C_{21}H_{43}CH = CHCOOH$ mit $KMnO_4$ u. KOH, bezw. mit Ozon erhalten wurden; Schmelzp., Mol. Gew., Eigsch., Krystallf. (1123—1124); Darst. u. Schmelzp. ihres Lithiumsalzes u. Methylesters; durch Vergleichg. der Schmelzp. und Mischschmelzp. dieser u. der freien Säure geführter Nachweis, daß Behen- u. Isobehensäure versch. Körper sind (1124—1126). H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1118 u. f.

Isobehensäuremethylester: Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Mischschmelzp. mit Behensäuremethylester. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1124 u. 1125.

Isobutylbenzol: Bildg. bei d. Einw. v. C_6H_5MgBr auf Isobutylbromid; Ausb., Siedep. E. Späth. 1988.

Isobutylbromid: Einw. von C_6H_5MgBr darauf unter Bildg. von Isobutylbenzol neben Diphenyl. E. Späth. 1988 u. 1989.

Isobutylmagnesiumbromid: Einw. auf *p*-Methoxybenzylbromid unter Bildg. von p-Methoxyisoamylbenzol neben Dianisyl. E. Späth. 2005.

Isobutyraldehyd: Nachw., daß sich dieser auch bei Luft- u. Lichtabschluß zum Teil zur Säure oxydiert u. zu Paraisobutyraldehyd polymerisiert; Nachw., daß das beim Bestrahlen dieses Aldehydes mit ultraviolettem Lichte entstehende Gas zur Hälfte aus CO und zur Hälfte aus Propan besteht; nebenher erfolgende Bildg. höher siedender Prodd. u. Nachw., daß unter diesen der Isobuttersäureisobutylester nicht vorkommt. A. Franke u. E. Pollitzer. 803—805.

Isochinicin: Darst. dieser neuen Vrbdg. durch Erhitz. von Isoconchinin(disulfat); Überführg. ins Oxalat, Ausb., Rückgewinng. aus d. Oxalat; Nachweis d. Homogenität des erhalt. Prod.; Analysen seines Oxalates; wahrscheinlicher, jedoch infolge der Bildg. nicht krystall. Verbdgg. nicht einwandfrei geführter Nachw., daß durch Einw. von Phenylhydrazin ein Hydrazon gebildet wird u. daß die Base somit Ketoncharakter besitzt. M. Pfannl u. E. Wölfel. 967—972.

Isochinicinoxalat: Darst., Ausb., Krystallf., Löslkt., Farbe, opt. Drehgsvermög., Gewinnung der freien Base daraus; Hygroskopizität, Zus. M. Pfannl u. E. Wölfel. 969—970.

Isochinicinsulfat: Darst., opt. Drehgsvermög. M. Pfannl u. E. Wölfel. 969.

Isochinolin: Nachw. seiner Bildg. neben α-Chinolin bei d. Einw. von P_2O_5 auf Benzylidenacetoxim u. Identifizierg. durch Überführg. in Isochinolinrot. H. Burstin. 1444—1448.

Isochinolinrot: Darst. durch Einw. von Benzotrichlorid u. $ZnCl_2$ auf Isochinolin zum Zwecke der Identifizierg. dieses neben α-Methylchinolin; Eigsch. H. Burstin. 1447—1448.

Isocinchomeronsäure: Darst. durch Synthese von Collidin und Oxydation des letzteren mit Permanganat; Eigsch., Schmelzp. der gewöhnl. u. der aus dem Dimethylester regenerierten Säure; Ausb., Überfhrg. ins Ammoniumsalz, Überführg. ins Chlorid u. den Dimethylester u. mittelbar in α, β-Diaminopyridin. H. Meyer u. F. Staffen. 518—521 u. f.

Isocinchomeronsäurechlorid: Darst. aus d. Säure mittels Thionylchlorid, Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Farbe, Überführg. in d. Dimethylester. H. Meyer u. F. Staffen. 520 u. 521.

Isocinchomeronsäurediamid: Darst. aus d. Dimethylester, bzw. aus dem Chlorid mittels NH_3; Aussehen, Löslkt., Schmelzp., Zus. H. Meyer u. F. Staffen. 522.

Isocinchomeronsäurediazid: Darst., Farbe, Krystallf., Schmelzp.=Zersetzgsp., Explosivität, Geruch, Löslkt., Zus. H. Meyer u. F. Staffen. 527.

Isocinchomeronsäuredihydrazid: Darst. aus d. Dimethylester u. Hydrazinhydrat; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Verh. b. Erhitz., Löslkt., Verh. gegen Reagenzien, Zus., Überführg. in das entspr. Dibenzal-, Diorthochlorbenzal- u. Divanillidenderivat, sowie ins Diazid. H. Meyer u. F. Staffen. 523—527.

Isocinchomeronsäuredimethylester: Darst. aus d. Chlorid u. Methylalkohol, Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Darst. durch Veresterg. der Säure mit Methylalkohol bei Gegenw. von konz. H_2SO_4, Löslk., Verseifg., Überführg. in das Diamid u. in das Dihydrazid. H. Meyer u. Staffen. 521—523.

Isocinchomeronsäuremethylestermonohydrazid: Bildg. als Nebenprod. bei d. Darst. des Isocinchomeronsäuredihydrazids, Farbe. Krystallf., Löslkt., Schmelzp., Zus. H. Meyer u. F. Staffen. 524.

Isoconchinin: Darst. d. Erhitz. von Conchininsulfat mit n/25 H_2SO_4, Trennng. von Conchinin durch frakt. Kryst. ihrer Jodhydrate; Überführung des Jodhydrates ins Disulfat u. Bestimg. des opt. Drehgsvermög. des letzteren; Schmelzp. der freien Base. M. Pfannl u. E. Wölfel. 966—967.

— Nachweis, daß in diesem keine Ketogruppe vorkommt, da die Base nach der Behandlg. mit Phenylhydrazin in essigs. Lsg. unverändert zurückgewonnen wird. Dieselben. 970—971.

Isoconchinindisulfat: Opt. Drehungsvermög. desselb.; Überführg. durch Erhitz. in Isochinicin. M. Pfannl u. E. Wölfel. 967.

Isoconchininjodhydrat: siehe Conchininjodhydrat.

Isophtalylchlorid: Einwirkg. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch dieses mit Naphtalin unter Bildg. von *m*-Di-*α*-naphtoylbenzol. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1498.

Isopropylmagnesiumbromid: Einw. auf *p*-Methoxybenzylbromid. E. Späth. 2004.

Isopropylmagnesiumchlorid: Einw. auf *p*-Methoxybenzylbromid. E. Späth. 2004.

J.

Jod: Über die quantit. Oxydierbarkt. von Tetrathionat- zu Sulfationen durch Jodlsg. E. Abel u. G. Baum. 439 u. 440.

4-Jodalizarin: Angabe, daß dieses durch Diazotieren von 4-Aminoalizarin u. Umsetzg. der Diazoniumverbdg. mit KJ nicht darstellbar ist. Chr. Seer u. E. Karl. 631.

4-Jodalizarindimethyläther: Darst. durch Diazotieren von 4-Aminoalizarindimethyläther u. Umsetzg. der Diazoniumverbdg. mit KJ; Ausb., Farbe. Krystallf., Schmelzp., Zus., Löslkt., Farbenreaktionen, Verh. geg. siedende Alkalien; Überführg. durch Erhitz. mit Kupferpulver in 3, 4, 3',4'-Tetramethoxy-1, 1'-dianthrachinonyl. Chr. Seer u. E. Karl. 633, 641 u. 642.

***o*-, *m*- u. *p*-Jodanilin:** Diazotierg. u. Kuppelg. der entstand. Diazokörper mit β-Naphthol-8-sulforäure in Sodalösg. zu roten Farbstoffen $C_{16}H_{10}N_2J[SO_4]Na$. S. Weber. 247—248.

— Kuppelg. ihrer Diazotiergsprodd. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure in Sodalösg. zu Farbstoffen der Formel $C_{16}H_9N_2J[S_2O_7]Na_2$. Derselbe. 248.

1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure: Darst. durch Einwkg. von KJ auf die durch Diazotierg. von 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure in konz. H_2SO_4 erhalt. Lösg. des Diazoniumsulfates; Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Lösgsfarbb. in konz. H_2SO_4 u. Alkalien; Zus., Überführg. durch Erhitz. unter J-Abspaltg. in Anthrachinon-2-carbonsäure (1024); Redukt. durch Erhitz. mit Kupferpulver zu 1, 1'-Dianthrachinonyl-2, 2'-dicarbonsäure (1024—1025); Überführg. d. Erhitz. mit Anilin in 1-Anilido-anthrachinon-2-carbonsäure (1025) u. durch Erhitz. mit Toluol in 1-*p*-Toluido-anthrachinon-2-carbonsäure (1026). R. Scholl. 1024 bis 1026.

Jodäthyl: Einw. von *p*-Propylmagnesiumjodid darauf unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1979.

***o*-Jodbenzalanilin:** Darst., Schmelzp., Ausb., Überführg. in das Dianil des Diphenaldehyds. R. Weitzenböck. 206.

***o*-Jodbenzaldehyd:** Darst. durch Diazotieren von *o*-Aminobenzaldehyd u. Umsetzg. der Diazoniumverbindg. mit KJ; Eigsch., Schmelzp., Ausb. (206); Überführg. in Jodbenzalanilin (207); Überführg. in *o*-Jodzimtsäure (210). R. Weitzenböck. 206, 207 u. 210.

— Nachw., daß bei der Perkin'schen Reaktion bei Verwendg. dieses substituierten statt des gewöhnl. Benzaldehyds die Ausb. an Jodzimtsäure zunimmt. H. Meyer u. R. Beer. 651.

***o*-Jodbenzoesäure:** Verhalt. beim Erhitz. m. Ätzbaryt unter Druck. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1669.

Jodbenzol: Bildg. aus Phenyljodidchlorid bei d. Einw. des letzteren auf Acetessigsäuremethyl- bzw. -äthylester; Siedep., Zus., Nachw., daß es von α-Chloracetessigsäuremethylester durch Destillation nicht getrennt werden kann. G. Sachs. 1410—1414.

4-Jodguajakol: Angabe, daß sich die Methode seiner Überführg. in 4-Jodveratrol durch Methylierg. zur Gewinng. größerer Mengen des letzteren nicht eignet. Chr. Seer u. E. Karl. 635.

Jodhydrat des α, β'-Diaminopyridins: Darst. u. Gewinng. des Diamins daraus; Farbe, Krystallf., Zus. H. Meyer u. F. Staffen. 531.

— Verwendg. der jodwasserstoffsauren Salze des Conchinins u. Isoconchinins zur Trenng. dieser Basen. M. Pfannl u. E. Wölfel. 966.

α-Jodhydrindiacetat: Darst. durch Erhitz. von α-Chlorhydrindiacetat mit KJ; Siedep., Eigsch., Reinheitsgrad desselb.; Einwirkg. von Ag_2O darauf, wobei neben anderen Prodd. α, β-Diacetin in schlechter Ausb. erhalten wurde. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1085—1087.

Jodhydrinmonoacetat: Bildg. bei der Einw. von Ag-acetat auf β-Dijodhydrin; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Zus. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1083.

Jodkalium: Angabe, daß bei d. Einw. von Ozon auf saure, dagegen nicht auf neutrale KJ-Lösg. H_2O_2 entsteht; Nachw., daß Ozon sowohl in neutraler, als auch in alkal. KJ-Lösg. durch jodometrische Titration bestimmt werden kann. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 671—675.

α-Jodlignocerinsäure: Darst. durch Erhitz. von α-Bromlignocerinsäure mit KJ; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. (1121); Nachw., daß daraus durch HJ-Abspaltg. als Hauptprod. α-Oxylignocerinsäure u. nur wenig unges Säure $C_{21}H_{43}CH = CH.COOH$ erhalten wird. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1121—1122.

Jodmethyl: Einw. von Methylmagnesiumjodid darauf in d. Wärme unter Bildg. von Äthan. E. Späth. 1975.

Jodometrische Bestimmungsmethoden: Über das Verhalten von alkal. Jodlösg. zu einem H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-$Na_2S_4O_6$-Gemisch; Abgrenzg. der Bedingg. für quantit. alkalisch-jodometrische Titration von Thiosulfat u. Tetrathionat u. über Methoden zur quant. Bestimmg. von H_2O_2 neben diesen Salzen. E. Abel u. G. Baum. 435 u. f.

— Prüfg. der zur jodometr. Bestimg. des Ozongehaltes von Lösgg. angegeb. Methoden u. Nachw., daß Ozon sowohl in neutraler, als auch in alkal. KJ-Lösg. titrimetrisch bestimmt werden kann. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 671—675.

— Über die Bestimg. von Ozon und Wasserstoffperoxyd einzeln und in derselben Lösg. nebeneinander durch jodometr. Titration. Dieselben. 693 u. f.

γ-Jodpentan: Einw. von C_6H_5MgJ darauf unter Bildg. von Benzol, Dekan, Diphenyl u. γ-Phenylpentan. E. Späth. 1990.

***o*-Jodphenylacetaldehyd:** Darst. aus *o*-Jodstyrylaminoameisensäuremethylester mittels H_2SO_4; Ausb. (212), Krystallf, Schmelzp., Geruch, Zus., Verh. beim Erhitz. mit Kupferpulver; Überführg. in das Benzylphenylhydrazon (213) u. in das Dimethylacetal (214). R. Weitzenböck. 212—214.

β-Jodstearinsäure: Darst. durch Einwirkung von HJ auf 2, 3-Ölsäure; Krystallf. Zus., Eigsch., Schmelzp., Mischschmelzp. mit α-Jodstearinsäure, Löslkt., Überführg. i. d. Methylester; Überf. durch alkohol. KOH in 3, 4-Ölsäure neben β-Oxystearinsäure. A. Eckert u. O. Halla. 1817—1818.

γ-Jodstearinsäure: Darst. durch Einw. von HJ auf 3, 4-Ölsäure; Reinigg. mit Hilfe des Li-Salzes; Eigsch., Krystallf., Schmelzp., Mol. Gew.; Überführg. durch alkohol. Kali in 4, 5-Ölsäure; Nebenprodd. hiebei: 3, 4-Ölsäure und γ-Äthoxystearinsäure. A. Eckert u. O. Halla. 1821.

β-Jodstearinsäuremethylester: Darst. durch Veresterg. der Säure mit CH_3OH und H_2SO_4; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Löslkt. A. Eckert u. O. Halla. 1818.

***o*-Jodstyrylaminoameisensäuremethylester:** Darst. aus Jodzimtsäureamid mittels Methylalk. u. Natriumhypochlorit; Eigsch., Schmelzp., Ausb., Krystallf., Zus., Überführg. durch H_2SO_4 in *o*-Jodphenylacetaldehyd. R. Weitzenböck. 212.

***o*-Jodstyrylcarbaminsäuremethylester:** siehe *o*-Jodstyrylaminoameisensäuremethylester.

4-Jodveratrol: Darst. durch direkte Jodierg. von Veratrol bei Gegenw. von Quecksilberoxyd; Siedep., Aussehen, Schmelzp., Ausb., Überführg. durch Erhitz. mit Kupferpulver in 3, 4, 3', 4'-Tetramethoxy-1, 1'-biphenyl. Chr. Seer u. E. Karl. 637 u. 647.

— Angabe, daß d. Methode zur Darst. desselb. durch Methylierung von 4-Jodguajakol zur Gewinnung größerer Mengen ungeeignet ist. Dieselben. 635.

***o*-Jodzimtsäure:** Überführg. in ihren Methylester durch Chlorwasserstoff u. Methylalkohol. R. Weitzenböck. 197 u. 204.

— Darst. aus *o*-Jodbenzaldehyd, d. Kochen mit Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid; Krystallf., Schmelzp., Ausb. (198 u. 210); Überführg. über das Amid in *o*-Jodphenylacetaldehyd (199 u. 211—213). Derselbe. 198 199 u. 210—213.

***o*-Jodzimtsäureamid:** Darst. aus der Säure mittels Thionylchlorid u. NH_3; Krystallf., Löslkt., Farbe, Schmelzp., Ausb., Zus., Überführg. mittels Methylalk. u. Natriumhypochlorit in *o*-Jodstyrylaminoameisensäuremethylester. R. Weitzenböck. 211.

***o*-Jodzimtsäureäthylester:** Nachweis, daß die Darst. durch Diazotieren von *o*-Aminozimtsäureester u. Umsetzg. der Diazoniumverbindg. mit KJ kein reines Produkt gibt; Zersetzlichkeit beim Destillieren; Siedep., Umsetzg. mit Kupferpulver. R. Weitzenböck. 205 u. 206.

***o*-Jodzimtsäuremethylester:** Darst. durch Veresterg. der freien Säure mit Methylalkohol u. Chlorwasserstoff; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Siedep. (204); Zus., Kupferschmelze, wobei Phenanthren u. 2, 2'-Biphenylendiacrylsäure entstehen (197 u. 205). R. Weitzenböck. 197, 204 u. 205.

K.

Kaliumacetat: Nachw., daß dieses bei der Perkin'schen Reaktion stärker kondensierend wirkt als Na-acetat unter gleichen Bedingg.; Vergleich. seines Kondensationsvermög. mit dem einiger anderer Acetate; Nachw., daß dieses Salz Benzaldehyd mit Eisessig u. *o*-Chlorbenzaldehyd ohne weiteren Zusatz zur entsprech. Zimtsäure kondensiert. H. Meyer u. R. Beer. 651—657.

Kaliumbromid: Verwendg. bei der jodometr. Bestimg. von Ozon u. Wasserstoffperoxyd in derselb. Lösg. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 699—703.

Kaliumfluorid: Nachw., das KF durch ultraviolett. Strahlen in wässerig. Lösg. nicht zersetzt wird. A. Kailan. 1241.

Kaliumjodid: Ermittlg. der Mengen davon, die in einem gemess. Zeitabschnitt durch ultraviolette Strahlen in neutr., alkal. u. saurer Lösg. zersetzt werden u. Bestimmg. des Verhältn. zw. d. Zersetzgsgeschwdgkt. u. d. $H^{\cdot}$-Ionen- bezw. Salzkonzentration; Einfluß d. Luftsauerstoffes auf die Zersetzg. A. Kailan. 1226 u. f.

Kaliumoxalat: Über den Einfluß seines Zusatzes zu $FeSO_4$—$NiSO_4$-Lösg. auf die elektrolyt. Abscheidg. von Eisen- Nickel-Legiergg. aus letzteren; tabellar. u. kurvenmässige Darst. d. Versuchsergebnisse. R. Kremann, C. Th. Suchy u. R. Maas. 1770, 1773 u. 1774.

Kaliumphosphat: Abscheidg. aus dem Wasserauszug des Pilzes *Polyporus betulinus Fr.* J. Zellner. 335.

Kaliumsalz des Lanocerinsäurelactons (?): Bildg. dieses beim Kochen des mit Äther extrahierten Candelillawachses mit alkohol. Kali; Krystallf.; Schmelzp.; Löslkt.; K-Gehalt; H. Meyer u. W. Soyka. 1169—1170.

— der 3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure: Bildg. bei der Darst. d. Säure u. Darst. aus dieser; Krystallf.; Löslkt., Krystallwassergehalt, Zus. M. Mudrovčić. 1420—1422.

— der 3-Oxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure: Darst., Krystallf., Zus. Derselbe. 1436—1437.

— der 3-Oxybiphenyl-4'-carbonsäuremethylester-4-carbonsäure: Darst., Löslkt., Krystallf.. Zus. Derselbe. 1438.

— der Merkaptanostearinsäure: Farbe, Löslkt., Verh. b. Koch. mit Laugen, Zus. A. Eckert u. O. Halla. 1812.

— der Disulfiddistearinsäure: Darst., Zus., Krystallf., Löslkt. Dieselben. 1812—1813.

— der Sulfostearinsäure (?): Bildg., Löslkt., Krystallf. Dieselben. 1813.

— der 3, 4-Ölsäure: Darst., Aussehen, Löslkt. A. Eckert u. O. Halla. 1819.

Kalomel-Elektrode: Verwendg. zur Bestimmg. von Potentialsprüngen der einzelnen Elektroden der Thermoelement-Ketten $Sn|CrCl_3|Pt$ bezw. Kohle, ferner $Cu|CrCl_3|$Kohle, $Sn|VCl_3|$Kohle u. $Ag|Cr(NO_3)_3|$Kohle. R. Kremann u. F. Noss. 21—26, 48, 49, 56 u. 63.

Kältemischungen: siehe **Kryohydrate.**

Karnosin: Über den Karnosingehalt der Säugetiermuskeln; durch quantit. Bestimg. des nach Säurehydrolyse aus Karnosinfraktionen des Muskelextraktes abgespaltenen Histidins nach Kossel's Prikrolonsäureverfahren geführter Nachw., daß 80—90% des in Karnosinfraktionen enthalt. Stickstoffes in Form von Karnosin od. einer demselb. sehr nahe-

stehend. Subst. enthalt. sein dürfte; dasselbe Ergebnis erhalten durch direkte Abscheidg. des Karnosins als Mononatriumverbdg. eines Karnosindipikrolonates; Nachw., daß sich ein quantit. Karnosinbestimmgsverfahren auf die Abscheidg. der schwer lösl. Cu-Verbdg. infolge mangelhaft. Ausbb. an letzterer nicht gründen lässt. M. Mauthner. 883 u. f.

Karnosindipikrolonat: Verwendg. seiner Mononatriumverbdg. zur direkten quantit. Abscheidg. des Karnosins aus den Karnosinfraktionen des Extraktes von Säugetiermuskeln; Farbe, Krystallf. u. Zus. der Na-Verbdg.; Abspaltg. von 2 Mol. Pikrolonsäure daraus; M. Mauthner. 893—899.

Karnosinkupfer: Abschdg. des Karnosins aus Fleischextrakt in Form dieser Verbdg.; Eigsch., Zus., Ausb.; Nachw., daß infolge mangelhaft. Ausb. sich dieses zur quantit. Bestimmg. des Karnosingehaltes nicht eignet. M. Mauthner. 886—889.

Katalyse: Durch H·-Ionen bewirkte katalyt. Anlagerg. von Alkohol an die Lactonbindg. von aromat. Ketonsäure-ψ-estern. G. Egerer u. H. Meyer. 72, 73 u. 80.

— Durch Bariumionen in saurer Lösg. bewirkte Katalyse (171 u. f.); Abhängigkt. der katalyt. Wirkg. der Bariumionen von ihrer Konzentration (173) u. von der Gegenwart von Alkalisalzen (178 u. 187). E. Abel. 171 u. f.

— Über einen Fall von katalytischer Reaktionsablenkung bei der Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion. E. Abel u. G. Baum. 425 u. f.; siehe auch Natriumthiosulfat, Wasserstoffsuperoxyd u. Wasserstoffionen.

— Über die Verwendg. von Molybdänsäure als Katalysator bei d. jodometr. Bestimmg. von H_2O_2 in saurer Lösg.; V. Rothmund u. A. Burgstaller. 694 u. f.

— Tabellar. u. graphisch geführter Nachw., daß die durch Molybdänsäure aus d. Richtg. geg. Tetrathionat in d. Richt. geg. Sulfat katalytisch abgelenkte Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion durch H·-Ionen proportional ihrer Konzentration beschleunigt wird; Ermittlg. des Beschleunigungskoeffizienten; Beispiel für den Übergang der katalyt. Wirksamkeit der H·-Jonen bei der Sulfatbildg. in eine autokatalytische u. Aufstellg. der Geschwindigktsgleichg. dieser Reaktion; Untersuchg. des Mechanismus der H·-Ionenkatalyse. E. Abel. 821 u. f.

— Die Inaktivierg. eines nicht-kolloiden, anorgan. Katalysators durch Temperatursteigerg. wird mit Hilfe der Cu··-Ionenkatalyse der Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfat-Reaktion verwirklicht; Nachw., daß auch hier wie bei den Ferment- u. Enzymreaktionen ein Temperaturoptimum besteht, bei dessen Überschreitg. Inaktivierg. eintritt; Tabellar. u. kurvenmässige Darst. der Versuchsergebnisse; Untersuchg. des Inaktivierungsvorganges u. Ermittlg. der an demselben beteiligten Reaktionskomponenten. E. Abel. 1349 u. f.

— Ermittlg. der Dynamik der Inaktivierg. eines nicht-kolloiden anorgan. Katalysators (Cu··-Ionen) bei der H_2O_2—$Na_2S_2O_3$-Reaktion durch

Feststellg. der Kinetik der Katalyse bei einer Temp. (25° C), bei der die »Lebensdauer« des Katalysators noch prakt. unbegrenzt ist; Feststellg. des stöchiometrischen Verhältnisses zw. H_2O_2 u. $Na_2S_2O_3$ bei Gegenw. v. $Cu^{\cdot\cdot}$—Ionen (1362); Feststellg. der Ordnung d. Reaktion in Bezug auf H_2O_2 u. auf $Na_2S_2O_3$ (1363—1365); Nachw., daß die Reaktionsbeschleunigg. der H_2O_2—u. der Katalysatorkonzentration proportional u. unabhängig von der $Na_2S_2O_3$—u. von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ist (1367—1373); Aufstellg. der Geschwindgktsgleichg. u. experimentelle Bestätigg. derselben (1373—1383); Mechanismus dieser Katalyse (1384—1387); Nachw., daß bei gleichzeitig. Zusatz von $Cu^{\cdot\cdot}$— u. J'-Ionen beide Katalysatoren streng aditiv wirken (1387—1389). E. Abel. 1361 u. f.

Ketoenoltautomerie: Beobachtg. dieser bei den Kondensationsprodd. u. ihren Derivaten, die aus 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester mit Benzaldehyd, *p*-Toluylaldehyd, Anisaldehyd u. mit *p*- u. *m*-Nitrobenzaldehyd erhalt. wurden. L. Roslav, 1503 u. f., M. Rebek, 1519 u. f., F. Weishut 1547 u. f., J. Seib. 1567 u. f.

— Über die Verschiebung des Keto-Enolgleichgewichtes in obigen Körpern durch das Auftreten einer Carboniumvalenz an dem zum Naphtalinkern α-ständig. C-Atom. F. Weishut. 1563.

Keton $C_{47}H_{94}O$: Wahrscheinl. Bildg. dieses als Nebenprod. bei der Na-malonestersynthese der norm. Tetrakosansäure ausgehend vom Dokosyljodid. H. Meyer. L. Brod u. W. Soyka. 1134.

β-Ketonsäureester: Über die Darst. solcher mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion aus Bromessigsäureestern. A. C Röttinger u. F. Wenzel. 1867 u. f.

Ketonsäureester, aromatische: Darst. solcher; Nachw. u. Unterschdg. der normalen u. der ψ-Ester; über ihre Schmelzpunkte, ihre gegens. Überführbarkt. u. a. Eigsch. G. Egerer u. H. Meyer, 69 u. f. u. St. Jaroschy 1 u. f.

β-Keto-γ-oxybuttersäurelacton: siehe Tetronsäure.

Kieselsäure: Nachw. dieser als Hauptbestdtl. der im *Rhizostoma*-Schleim vorkommenden Nesselfäden u. quantit. Bestimmg. derselb. R. v. Zeynek. 585—586.

Klinoenstatit: siehe Magnesiummetasilikat.

Knecht'sche Farbstoffbestimmungsmethode: siehe Farbstoffbestimmungsmethode, sowie Farbstoff, Farbflotten u. Seide.

Kohle: Verwendg. u. Verhalten im Skinner-Case'schen elektrolyt. Thermoelement. R. Kremann u. F. Noss. 19 u. f.

Kohlehydrate: Abscheidg. amorpher solcher aus Pilzgallen von Alpenrosenblättern sowie aus letzteren selbst durch Extraktion mit Wasser. J. Zellner. 314 u. 315.

— Abscheidg. eines Körpers der Inulin- oder Stärkegruppe aus dem Wasserauszug des Pilzes *Polyporus betulinus Fr.;* Eigsch. J. Zellner. 335.

Kohlenoxyd: Nachw. seiner Bildg. neben der eines entsprech. Kohlenwasserstoffes beim Zerfall gesätt. aliphat. Aldehyde unter dem Einfluß ultraviolett. Lichtes. A. Franke u. E. Pollitzer. 799 u. f.

Kohlenwasserstoffe: Bildg. solcher neben Kohlenoxyd bei der Bestrahlg. gesätt. aliphat. Aldehyde mit ultraviolett. Licht. A. Franke u. E. Pollitzer. 799 u. f.

— Über Synthesen von Kohlenwasserstoffen durch Einw. von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumhaloide. E. Späth. 1965 u. f.

Kolloide: Über die zeitliche Hydrolyse solcher Salze, bei denen d. eine Hydrolysenprod. in kolloider Form auftritt; Einfluß des Dispersitätsgrades auf d. elektr. Leitvermög. der Lsg. u. auf die Adsorption des anderen Hydrolysenprod. durch das Kolloid; Nachw., daß durch Zusatz von Schutzkolloiden die zeitliche Hydrolyse verlangsamt wird. C. L. Wagner. 99 u. f.

— Angabe einer Methode zur Darst. von besonders reinen kolloidalen Metall-, besonders Goldlösgg. J. Donau. 950.

— Über den anscheinenden Kolloidcharakter des Colchicins u. dessen Molekulargrösse. S. Zeisel u. K. v. Stockert. 1327 u. f.

Kolorimetrische Farbstoffbestimmungsmethode: siehe diese, sowie Farbstoffe u. Farbflotten.

Komplexe Salze: Bildg., Darst. u. Eigsch. solcher, die aus der rubinroten Lösg. von Chromihydrat in NH_3 erhalt. wurden und die neben OH-Gruppen nur NH_3 oder dieses u. Säurereste (-Cl, $-NO_3$, $=SO_4$) enthalten, darunter eines, dessen Chlor durch Silbernitrat nicht direkt fällbar ist; Diskussion ihrer Konstitution. M. Z. Jowitschitsch. 225 u. f.

Kondensationsprodukt $C_{10}H_{12}O_4$: Bildg. aus 1 Mol. Phloroglucin + 1 Mol. Acetaldol — 1 Mol. H_2O durch Kondensat. mit konz. H_2SO_4; Eigsch., Löslkt., Zus., Struktur (?); Darst. u. Eigsch. des Triacetylderivates; allmähliche Veränderg. des Kondensats beim Stehen in d. Reaktionsflüssigkt. F. Wenzel. 1922—1928.

— $C_{24}H_{26}O_9$: Bildg. aus 3 Mol. Phloroglucin + 2 Mol. Propionaldehyd $-2H_2O$ durch Kondensat. mit konz. H_2SO_4; Eigsch., Zus. Derselbe. 1929—1930.

— $C_{21}H_{22}O_7$: Darst. durch Kondensat. von 2 Mol. Dimethylphloroglucin + 1 Mol. Furfurol — 1 H_2O durch konz. HCl; Farbe, Verh. an d. Luft u. beim Erhitz.; Löslkt., Zus. F. Wenzel. 1949.

— $C_{13}H_{14}O_5$: Darst. durch Kondensat. von 1 Mol. Dimethylphloroglucin + 1 Mol. l-Xylose - 3 Mol. H_2O durch konz. HCl; Farbe, Ausb., Verh. b. Erhitz., Löslkt., Zus., Struktur (?). Derselbe. 1950—1951.

— $C_{12}H_{12}O_5$: Darst. durch Kondensat. von 1 Mol. Phloroglucinmonomethyläther + 1 Mol. l-Xylose-3 H_2O durch konz. HCl; Farbe, Löslkt. Zus., Struktur (?). Halochromieerscheing. Derselbe. 1952.

— $C_{14}H_{12}O_5$: Bildg. desselb. aus 1 Mol. Phloroglucin + 1 Mol. Vanillin — 1 H_2O durch Kondensat. mit konz. HCl; Ausb., Eigsch., Zus., Kondensat. mit konz. H_2SO_4 u. hiebei beobacht. Farbenerscheing. F. Wenzel. 1953—1954.

Konzentration: Über den Einfluß der Salz- u. Wasserstoffionenkonzentration auf die Geschwindgkt. der Zersetzg. von Alkali- u. Erdalkalijodiden in neutral. u. sauren Lösgg. durch ultraviolette Strahlen. A. Kailan. 1225 u. f.

— desgl. bei d. Einwirkg. von durchdringend. Ra-Strahlen. Derselbe. 1264 u. f.

Körper $C_{21}H_{17}ON$: Bildg. bei d. Einwirkg. von Phenylmagnesiumbromid auf 1-Methylisatin; Farbe, Krystallf., Löslkt., Zus., Mol. Gew., Schmelzp. Fluoreszenz. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 789 u. 793—794.

— $(C_6H_4S_2)_2$: Oxydationsprod. d. Dithiobrenzcatechins; Bildg. u. Darst., Farbe, Löslkt., Schmelzp., Zus. J. Pollak. 1679—1680.

— $C_{10}H_{10}O_4S_2$: Kondensationsprod. von Dithiobrenzcatechin mit Monochloressigsäure $= C_6H_4(SCH_2 \cdot COOH)_2$; Darst., Aussehen, Löslkt., Schmelzp., Zus. (Dr. Lieb). Derselbe. 1680—1681.

— $Ca_3N_2H_4$, $Sr_3N_2H_4$, $Ba_3N_2H_4$: Über ihre Bildg. durch Einw. von Wasserstoff auf die entsprech. Nitride in d. Hitze; Farbe, Zus., Eigsch. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1690 u. f.

— $C_{18}H_{14}O_{13}N_2S_3$: Bildg. bei d. Einw. von Schwefelsesquioxyd auf Nitrobenzol; Eigsch., Verh. geg. Reagenzien, Zus., Struktur. A. Eckert. 1961—1963.

— nicht identifizierte: siehe auch Säure, Harz, Harzsäuren, Terpen, Phlobaphen u. Gerbstoff.

— Abscheidg. solcher der Phytosteringruppe aus Pilzgallen von Alpenrosenblättern, sowie aus letzteren selbst durch Extraktion mit Petroläther; Eigsch., Erwähng. von durch Kaliumquecksilberjodid fällbar. Stoffen. J. Zellner. 312—314.

— Abscheidg. eines ergosterinart. Körp. aus d. unverseifbar. Anteil des aus d. Pilz *Polyporus betulinus* Fr. mittels Petroläther extrahiert. Fettes; Löslkt., Aussehen, Farbenreaktionen, Schmelzp. Derselbe. 332.

— Bildg. eines α-substituiert. Pyridinderiv. bei d. Darst. von Isocinchomeronsäurediazid; Eigsch., Schmelzp. H. Meyer u. F. Staffen. 528.

— Bildg. solcher bei d. Behandlg. des Blaufarbstoffes aus *Rhizostoma Cuvieri* mit verschied. Fällgsmitteln. R. v. Zeynek. 611 u. f.

— Bildg. eines grünlichen Nitrosokörpers in kleiner Menge bei d. Einw. von salpetriger Säure auf Asparagindicarbonsäuretetraäthylester. R. Scholl, K. Holdermann u. A. Langer. 626.

— Bildg. eines gelb. kryst. Körpers neben Asparagindicarbonsäuretetramid bei d. Einwirkg. von flüssig. Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäureäthylester; Krystallf., Löslkt. Dieselben. 628.

— Bildg. eines roten, alkalilösl. Oxykörpers bei d. Nitrierg. von Alizarindimethyläther, Verh. geg. Natronlauge; Schmelzp. Chr. Seer u. E. Karl. 632, 638 u. 639.

— Bildg. eines Oxykörpers bei d. Diazotierg. von 4-Aminoalizarindimethyläther. Dieselben. 641.

— Bildg. eines smaragdgrünen Öles bei d. Einw. von $NaNO_2$ auf Asparagindicarbonsäuretetraäthylester; Eigsch. E. Philippi u. A. Uhl. 727.

Körper, nicht identifizierte: Bildg. eines basischen, gelben Öles bei d. Einw. von KNO_3 u. HNO_3 auf die schwefelsaure Lösg. von Pyridin, sowie bei d. Einw. von HNO_3- bezw. Stickoxyddämpfen auf Pyridinsulfat; Siedep., Schmelzp. seines Nitrates; Eigsch., Isolierg. einer Base daraus; Schmelzp. dieser u. ihre Nitrates. F. Friedl. 761 u. 766.

— Bildg. eines Körpers $C_4H_4ON_2Cl_6$ bezw. $C_4H_2ON_2Cl_6$ bei d. Einwirkg. von Hydrazinsalzen auf geschmolz. Chloralhydrat; Diskussion seiner Struktur; Farbe, Krystallf., Ausb., Schmelz- bezw. Zersetzgsp.; Verh. geg. Reagenzien, Löslkt., Eigensch., Zus., Analoge Bildg. eines Körpers $C_9H_9ON_2Cl_3$ bezw. $C_9H_7ON_2Cl_3$ bei Verwendg. von Benzalazin; Farbe, Krystallf., Löslkt., Zus., Verh. geg. Kalilauge u. Abspaltg. von HCl, wobei einKörper $C_9H_8ON_2Cl_2$ bezw. $C_9H_6ON_2Cl_2$ ensteht; Schmelzp., Geruch, Löslkt. u. Zus. des letzteren. G. Knöpfer. 769 u. f.

— Bildg. solcher bei der Bestrahlg. von Aldelyden mit ultraviolett. Licht; Menge u. Eigsch. derselb. A. Franke u. E. Pollitzer. 804, 804, Anm. 2 u. 806—809.

— Bildg. von sauren, stickstofffreien bei d. Einw. von konz. HNO_3 auf die wässerige Lösg. von Protokatechusre; Eigsch. F. v. Hemmelmayr. 816.

— Bildg. einer oberhalb 220° schmelz. Subst. bei der Anlagerg. von naszierend. Blausäure an Chinoncarbonsäuremethylester. K. Brunner. 920.

— Angabe, daß bei d. Umlagerg. von 2-Methyl-1-nitroanthrachinon in 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure sich ein schwarzes alkaliunlösl. Körpergemenge als Hauptprod. bildet, das möglicherweise aus einem Gemisch von amidierten Derivaten des Anthraflavons besteht; Ausb., Eigsch. R. Scholl. 1019—1020.

— Bildg. eines Küpenfarbstoffes beim Erhitz. von 2-Methyl-1-nitroanthrachinon für sich od. mit Quarzsand gemischt; Ausb., Eigsch., Zus. R. Scholl. 1020, Anm. 2.

— Bildg. öliger u. phosphorhaltiger Körpp. bei d. Einw. von PCl_3 auf α, γ-Diacetin; Eigsch., Siedepp. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1073—1074.

— Wahrscheinl. Bildg. eines Ketons $C_{47}H_{94}O$ als Nebenprod. bei d. Namalonestersynthese der normal. Tetrakosansäure ausgehend vom Dokosyljodid; H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1134.

— Bildg. von bromhaltigen Abkömmlingen des Colchicins u. Colchiceins bei d. Einw. von methylalkohol. Alkali auf Dibromcolchicin. S. Zeisel u. R. v. Stockert. 1344—1345.

— Bildg. einer Säure $C_{18}H_{18}O_4$ beim Erhitz. von Chlorhydrozimtsäure mit Ätzbaryt unter Druck; Zus. (?), Schmelzp. Krystallf. G. Lasch. 1659.

— Bildg. eines weiss. Körp. vom Schmelzp. 211—213° bei d. Einw. von KOH auf 1, p-Nitrobenzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterpyridiniumchlorid; Löslkt., Farbenreaktion mit konz. H_2SO_4: Zus. (?) (Dr. E. Philippi). J. Seib. 1585—1586.

— Bildg. eines roten Anhydroprod. $C_{20}H_{16}N_2$ bei d. Einw. von verd. H_2SO_4 auf Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazon; Schmelzp., Ausb., Verh. gegen Reagenzien, Farbenreaktionen, Fluoreszenz, Löslkt., Zus., Addition von HCl u. Eigsch., Schmelzp. u. Zus. dieses Additionsprod. E. Zerner. 1614—1616 u. 1626—1628.

— Bildg. einer roten Zinnverbdg. des Dithiobrenzcatechins. J. Pollak. 1676 u. f.

Kreide: Über Luminiszenzerscheingg., die sich bei wiederholter Berührg. einer Wasserstoffflamme auf d. Kreide einstellen. J. Donau. 949.

***o*-Kresolmethyläther:** Bildg. bei d. Einw. v. *o*-Methoxybenzylbromid auf C_2H_5 MgCl, auf C_2H_5 Mg Br u. auf C_2H_5 Mg J in d. Wärme; Ausb., Siedep. E. Späth. 1996 u. 1997.

***p*-Kresolmethyläther:** Bildg. bei d. Einw. von *p*-Methoxybenzylbromid auf Isopropylmagnesiumchlorid bezw. -bromid u. auf tert. Butylmagnesiumchlorid in d. Wärme; Ausb., Siedep. E. Späth. 2004 u. 2005.

Kryohydrate: Angabe solcher u. der damit erzielten Temperaturen. F. Russ u. E. Pokorny. 1037.

Krystallmethylalkohol: siehe Monobromcolchicin.

Krystallponceau 6 B: Zus.; Bestimmg. seines Reinheitsgrades durch Titration mit Titantrichloridlsg. nach Knecht u. mit Methylenblaulsg. nach Pele; (263 u. 264); vergleichende Untersuchung der Brauchbarkeit dieser beiden u. der kolorimetrischen Methode zur Bestimmg. der Flotte dieses Farbstoffes u. seiner auf Seide fixierten Menge (273 u. 274). H. Salvaterra. 263 u. f.

Krystallviolett: Zus., Bestimmg. seines Reinheitsgrades durch Titration mit Titantrichloridlösg. nach Knecht u. mit Pikrinsäurelsg. nach Pelet (259); Vergleichende Untersuchung der Brauchbarkt. dieser beiden u. der kolorimetrischen Methode zur Bestimmg. der Flotte dieses Farbstoffes u. seiner auf Seide fixierten Menge (270—271). H. Salvaterra. 259 u. 270—271.

Krystallwasser: Nachw., daß Nitrogentisinsäure im Gegensatz zu einer früheren Angabe (Klemenc, M. f. Ch. 33, 899 [1912]) mit 2 Mol. H_2O krystallisiert. F. v. Hemmelmayr. 820.

Küpenfarbstoff: Bildg. eines solchen aus 2-Methyl-1-nitroanthrachinon durch Erhitzen für sich oder mit Quarzsand gemischt; Ausb., Eigsch., Zus. R. Scholl. 1020. Anm. 2.

Kupfer: Verhalten im elektrolyt. Thermoelement Cu|Cr Cl_3| Kohle; seine Auflösgsfähigkt. in $CrCl_3$—u. Fe Cl_3—Lösg. u. tabellarische Darstg. ihrer Abhängigkt. von der Temp. R. Kremann u. F. Noss. 46—52 u. 66.

— Verwendg. als Katalysator bei der Umwandlg. von *o*-Chlorzimtsäure in Carbostyril durch Erhitzen mit NH_3 unter Druck. H. Meyer u. R. Beer. 1176.

— siehe auch Cu·· — Ionen.

Kupferacetat: Verwendg. bei d. Kondensation. von *o*-Chlorbenzaldehyd nach der Perkin'schen Reaktion u. Vergleich der dadurch erzielten Ausb. an *o*-Chlorzimtsäure mit den bei Verwendg. anderer Acetate erhaltenen Säuremengen. H. Meyer u. R. Beer. 653 u. 656.

Kupferchlorür: siehe Cuprochlorid.
Kupfersalz der Asparaginsäure: siehe asparaginsaures Kupfer.
— des Karnosins: siehe Karnosinkupfer.

L.

Lactarius piperatus L.: Qualitative Analyse dieser Pilzart. J. Zellner. 323—328.
Lactarsäure: Nachw., daß diese in der Literatur wiederholt erwähnte Säure mit Stearinsäure ident. ist. J. Zellner. 325—328.
Lacton der Biphenylen-2-carbinol-2'-carbonsäure: Bildg. neben 2, 2'-Biphenylendiacrylsäure beim Koch. von Diphenaldehyd mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid; Krystallf.; Löslkt.; Schmelzp.; Zus. R. Weitzenböck. 208 u. 209.
— der 1, 5-Ditoluyl-2,4-benzoldicarbonsäure: Darst. d. Redukt. der Säure mittels Zinkstaub u. Kupfer in alkal. Lsg. u. durch Redukt. mit HJ u. P.; Ausb.; Bildg. von 1,5-Di-*p*-tolyl-2,4-benzoldicarbonsäure nebenher; Treng. von dieser; Verh. b. Erhitz.; Löslkt.; Zus. E. Philippi. 709 u. 714—715.
Lactonbindung: Auftreten einer solchen bei aromat. Ketonsäure-ψ-estern u. Sprengg. derselb. durch katalyt. Anlagerg. von Alkohol. G. Egerer u. H. Meyer. 69 u. f.
Lanocerinsäurelacton: Wahrscheinl. Vork. dieser im Candelillawachs; Abscheidg. daraus; Aussehen, Schmelzp., Verh. geg. Reagenzien; Zus.; Überführg. durch Koch. mit alkohol. Kali in das K-Salz der zugehörig. Oxysäure u. durch Kochen mit CH_3 OH u. konz. H_2 SO_4 in den Methylester der letzteren; Darst. des Li-Salzes u. Zerlegg. dieses in ein Gemisch von Lacton u. Säure. H. Meyer u. W. Soyka. 1168—1171.
Lanocerinsäuremethylester: Wahrscheinl. Bildg. dieses bei der Veresterg des nach der Extraktion des Candelillawachses mit Äther verbleibenden Rückst. mit CH_3 OH u. konz. H_2 SO_4; Löslkt.; Schmelzp.; Methoxylgehalt; Verseifg. unter Abscheidg. des Oxylactons C_{30} H_{58} O_3 (Lanocerinsäurelacton?). H. Meyer u. W. Soyka. 1170 u. 1171.
Lävulose: Wahrscheinl. Vork. in dem aus Pilzgallen von Alpenrosenblättern gewonnenen alkohol. Extrakt. J. Zellner. 314 u. 317.
Lecithin: Nachw. seines Vork. in den Pilzen *Armillaria mellea* Vahl; *Lactarius piperatus L. u. Pholiota squarrosa* Müll. J. Zellner. 322.
Legierungen: Über die elektrolyt. Abscheidg. von Legiergg., besonders von Nickel-Eisenlegiergg. bei gew. Temp. aus Eisen-Nickelsulfatlösgg. u. deren metallograph. u. mechan. Untersuchg.; Nachw. daß sich hiefür nur Fe·· -, nicht aber Fe···-Ionen enthaltende Bäder eignen; Untersuchg. des Verhalt. gemischter, neutraler Ni SO_4-Fe SO_4-Lösgg. ohne Zusätze u. solcher mit Zusätzen von K-oxalat, H_2 SO_4 u. Zitronensäure, sowie der Abhänggkt. d. Zusammenstzg. d. Legierg. von d. Zus. d. Bades; Nachw. der Bildg. von C-haltig. Nickelstahl aus zitronensaur. Bade; mikrogra-

phische Untersuchg. u. Nachw., daß in vielen Fällen elektrolyt. u. thermisch erzeugt. Nickelstahl analoge Struktur besitzen; über die sphärolytische Struktur elektrolyt. Nickelstahles; über die Verteilg. u. die Art der Bindg. des Kohlenstoffes in elektrolyt. erhalt. C-haltig. Legiergg.; Feststellg. einer der Stromrichtg. folgend. lamellaren Anordng. in d. abgeschied. Kathodenprod., die erst beim Anlassen auf Weißglut verschwindet; Untersuchg. der Ritzhärte der elektrolyt. Ni-Fe-Legierg.; Nachw., daß hier die sog. »Wasserstoffhärte« richtiger als »Wasserstoffsprödigkt.« zu bezeichnen ist; Erklärg. des Härterwerdens der elektrolyt. abgeschied. Metalle u. Legiergg. durch »Rekrystallisation«. R. Kremann, C. Th. Suchy u. R. Maas, 1757 u. f.; siehe auch Ferrisulfat.

Leinöl: Verwendg. als Reinigungsmittel für Thionylchlorid. H. Meyer u. K. Schlegel. 569.

Leitfähigkeit: Bestimmg. der spezif. u. äquival. Leitfhgkt. der Lösgg. von Rb-, Ag-, Be-, Ca- u. Ba-Acetat in wasserfr. Essigsäure bei verschied. Tempp. und Konzentrationen; Nachw., daß d. Äquivalentleitvermög. auch hier wie bei den Alkaliacetaten (K, Na, Li) ein Minimum u. ein Maximum aufweist, daß in dem dazwischen liegenden Konzentrationsgebiet die Äquivalentleitfhgkt. mit steigend. Verdünng. abnimmt, daß in der Gruppe der Alkalien u. Erdalkalien die Leitfähigkt. gleich konzentrierter Lösgg. der Acetate in Essigsäure u. ebenso die Anomalie des Äquivalentleitvermögens mit dem Atomgewicht d. Kations steigt, daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkt. mit zunehmender Konzentration bis zu einem Minimum abnimmt. K. Hopfgartner. 1315 u. f.

— elektrische: Abhängigkt. von der Teilchengröße (Dispersitätsgrad) von Kolloiden in den Lösgg. solcher Salze, die zeitliche Hydrolyse erleiden u. hierbei in Kolloid u. Elektrolyt zerfallen. C. L. Wagner. 101 u. f.

— — Tabellar. Übersicht über diese von Mischungen aus 75 % H_2SO_4 + 25 % $(NH_4)_2SO_4$ verschied. Konzentration. Derselbe. 111.

— — Angabe ihres Betrages für eine 1 %ige Lösg. reinster Gelatine. Derselbe. 112.

— — Tabellar. u. graph. Darstg. der Leitfgkt. von Eisenammoniumalaun-, Eisenchlorid- u. Eisenacetatlösungen verschied. Konzentration bei der zeitlichen Hydrolyse u. bei An- u. Abwesenheit anderer Elektrolyte. Derselbe. 105 u. f. u. 939—941.

— — desgleichen für Zirkonnitratlösgg. Derselbe. 943—947.

— — Nachw., daß diese der Malon- u. Bernsteinsäurelösgg. durch Einwirkg. von durchdring. Ra-Strahlen auf d. Sren. keine Änderg. erleidet. A. Kailan. 1284—1287.

— Ermittlg. dieser von H_2SO_4 in Aceton-Wassergemischen u. der zeitlichen Leitfähigkeitszunahme von H_2SO_4 in Aceton; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. d. Versuchsergebnisse. R. Kremann u. H. Hönel. 1473 u. f.

Leukobase $C_{34}H_{40}ON_4$: Bildg. einer solchen der Triphenylmethanreihe bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Tetramethyldiamidobenzhydrol neben Michler's Keton durch Kondensation des letzteren mit unverändertem Hydrol; Farbe; Krystallf.; Glanz; Schmelzp.; Löslkt.; Zus.; Ausb.; Verh. geg. Reagenzien; Ausfärbgg.; Diskussion der Strukturformel. S. Fischl. 338—343.

Leukokrystallviolett: siehe Hexamethyltriamidotriphenylmethan.

Leukophan: Synthet. Darst. durch Zusammenschmelzen eines Gemeng. von Berylliumcarbonat, Calciumcarbonat, Siliciumdioxyd u. Natriumbifluorat; Krystallf. u. opt. Eigensch. (Dr. Michel). C. Doelter. 1098 u. 1099.

Licht: Über seinen Einfluß auf d. Umlagerg. des Sauerstoffmethyläthers des Carbostyrils in d. isomeren Stickstoffäther. H. Meyer u. R. Beer. 1175 u. 1179.

Licht, ultraviolettes: siehe ultraviolettes Licht.

Lichtabsorptionsvermögen: Spektrophotometrische Aufnahme dieses vom *Crenilabrus*-Blau u. tabellarische Darstellg. der erhalt. Werte. R. v. Zeynek. 538—541.

— desgl. v. *Crenilabrus*-Blau in salzsaurer Lösg. Derselbe. 546 u. 547.

— desgl. v. Zoocyanin. Derselbe. 616 u. f.

Liebig's Fleischextrakt: Quantit. Bestimmg. des daraus abspaltbaren Histidins bezw. des aus d. Menge des letzteren ermittelten Karnosins. M. Mauthner. 890.

Lignocerinsäure: Nachw., daß diese mit d. normal. Tetrakosansäure nicht identisch ist (1113 u. f.). Abscheidg. derselb. in reinem Zustd. aus dem Öl von *Arachis hypogaea* durch Fraktionierg. der Li-Salze der gesätt. Fettsäuren; Schmelzp., Krystallf., Mol. Gew. dieses Prod. (1114 u. 1115); Abscheidg. aus Braunkohlenteerparaffin durch Extraktion mit Petroläther bezw. Alkohol u. Fraktionierg. der Li-Salze; Schmelzp., Mol. Gew. dieses Prod. (1115—1117); Nachw., daß beide Säuren trotz verschied. Herkunft ident. sind; Überführg. in den Äthylester (1117); Abbau zu einer Säure $C_{22}H_{44}O_2$, die Isobehensäure genannt wird, unter Bildg. der folgenden Zwischenstufen: α-Bromlignocerinsäure (1118 u. 1119), α-Jodlignocerinsäure (1121), unges. Säure $C_{21}H_{43}$. CH = CH. COOH (1122) u. dihydroxylierte Säure $C_{21}H_{43}$. CHOH . CHOH . COOH. (1123); tabellar. u. kurvenmäßige Darst. d. Mischgsschmelzpp. der Lignocerinsäure u. der Tetrakosansäure (1136 u. 1137), sowie jener u. der Arachinsäure (1139 u. 1140), Stearinsäure (1141) u. Palmitinsäure (1142). H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1113 u. f.

— Abscheidg. aus Arachisöl u. Arachismargarine u. Identifizierg. derselben. H. Meyer u. R. Beer. 1196 u. f.

Lignocerinsäureäthylester: Darst.; Schmelzp.; Zus. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1117.

Lignocerinsäuremethylester: Schmelzp., tabellar. u. kurvenmäßig. Darst. d. Mischgschmelzpp. dieses u. d. Tetrakosansäuremethylesters. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1135—1136.

Lignocerinsaures Lithium: Schmelzp. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1137.

Linolsäure: Über ihr Vork. im Erdnußöl; Abscheidg. aus Arachisöl u. Arachismargarine u. Identifizierg. H. Meyer u. R. Beer. 1196 u. f.

Lithiumacetat: Verwendg. bei der Kondensation von o-Chlorbenzaldehyd nach der Perkin'schen Reaktion u. Vergleich der dadurch erziehlten Ausb. an o-Chlorzimtsäure mit den bei Verwendg. anderer Acetate erhaltenen Säuremengen. H. Meyer u. R. Beer. 653 u. 656.

— Verwendg. zur Abscheidg. der Lignocerinsäure aus Gemischen gesätt. Fettsäuren durch Fraktionierg. der Li-Salze. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, 1114—1116.

Lithiumsalz der Behen- u. Isobehensäure: Schmelzpunkte. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1124.

— der normalen Tetrakosansäure: Schmelzp. Dieselben. 1137.

— der Lignocerinsäure: Schmelzp. Dieselben. 1137.

Lithiumsalze der höchstmolekularen Fettsäuren: Verwendg. dieser zur Trenng. der Säuren. H. Meyer u. R. Beer. 1198.

Lithiumsalz der Pentadecylsäure: Farbe; Krystallf.; Löslkt.; Schmelzp.; Zus. A. Eckert u. O. Halla. 1820.

Löslichkeit: Über die der Radiumemanation in Wasser bei verschied. Tempp.; siehe Radiumemanation.

Lösung im Adsorbens: Betrachtg. dieser als eines Teiles des ganzen Vorganges der Sorption u. über ihren Zusammenhang mit der inneren Reibung der zu sorbierenden Säurelösung. G. v. Georgievics. 743 u. f.

— — — Nachweis, daß dieser Vorgang nicht chem. sondern physikal. aufzufassen ist. Derselbe. 751 u. f.

Lösungswärme: Bestimmg. dieser für $TiCl_3$ (braun), $TiCl_3$ (violett) u. $TiCl_4$ in einem besonders adjustierten Calorimeter; tabellar. Angabe d. Versuchsergebnisse. F. Böck u. L. Moser. 1834 u. f.

Luftsauerstoff: siehe Sauerstoff.

Luminiszenz: Beschreibg. einer neuartigen Luminiszenzerscheing., die beim Auftreffen einer Wasserstoffflamme auf Erdalkali-, besonders Calciumpräparate, eintritt, wenn diese durch kleine Mengen von Wismut oder Mangan verunreinigt sind; Brauchbarkt. dieses Phänomens zum Nachweis von Spuren der letzteren. J. Donau. 949 u. f.

M.

Magnesium: Nachweis, daß dieses in bromessigsaurem Methyl u. Äther nahezu völlig unaufgelöst bleibt, während in bromessigs. Äthyl nahezu vollständ. Lösg. erfolgt. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1870—1872.

Magnesiumacetat: Verwendg. bei der Kondensation von o-Chlorbenzaldehyd nach der Perkin'schen Reaktion u. Vergleich der dadurch erzielten Ausb. an o-Chlorzimtsäure mit den bei Verwendg. anderer Acetate erhaltenen Säuremengen. H. Meyer u. R. Beer. 653.

Magnesiumaugit: siehe Klinoenstatit.

Magnesiumbenzylchlorid: siehe Benzylmagnesiumchlorid.

Magnesiumbromphenyl: siehe Phenylmagnesiumbromid.

Magnesiumjodid: Ermittlg. der Mengen dieses Salzes, die in einem gemessenen Zeitabschnitt durch ultraviolette Strahlen bezw. durchdringende Ra-Strahlen in neutraler u. salzsaurer wässerig. bezw. absolut. alkohol. Lösg. zersetzt werden u. Bestimmg. des Verhältnisses zw. d. Zersetzungsgeschwdgkt. u. d. Wasserstoffionen- bezw. Salzkonzentration; verzögernder Einfluß des Luftsauerstoffes auf die Zersetzg. A. Kailan. 1229 u. f. u. 1253 u. f.

Magnesiumjodäthyl: siehe Äthylmagnesiumjodid.

Magnesiumjodmethyl: Nachw., daß dieses mit Stickoxydul in äther. Lösg. weder in d. Kälte noch in der Wärme reagiert (1611—1612 u. 1619); Einw. auf Diazoessigester unter Bildg. einer Verbdg. $C_5H_{10}O_2N_2$ die wahrscheinlich das Methylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters vorstellt (1612 u. 1613, 1619—1621 u. 1631—1632). E. Zerner. 1611 u. f.

Magnesiummetasilikat: Nachw., daß zwischen Enstatit u. Klinoenstatit ein scharfer Umwandlgspkt. nicht besteht, daß in d. Regel beide Krystallarten zusammen vorkommen, da bei allen Versuchen zur Herstellg. von Enstatit sich stets daneben Klinoenstatit bildet, daß die Abkühlgsverhältnisse bei der Krystallbildg. von größter Bedeutg. sind u. dass einfache Krystalle von Klinoenstatit nicht vorkommen. Ausführg. der Versuche mit Bronzit von Kraubath u. mit künstl. aus $MgCO_3$ u. SiO_2 dargest. Magnesiummetasilikat mit u. ohne Zusatz von Natriumwolframat. C. Doelter. 1099—1108.

Magnesiumstearat: Darst. durch Fällg. mittels Mg-Acetat zum Zwecke der Identifizierg. der aus dem Pilze *Lactarius piperatus* L. gewonnenen Stearinsäure. Schmelzp., Zus., Verseifgszahl., Eigsch. J. Zellner. 325—327.

Malachitgrün: Zus., Bestimmg. seines Reinheitsgrades durch Titration mit Titantrichloridlösg. nach Knecht u. mit Formylviolett S4B-Lösg. nach Pelet (258 u. 259). Vergleichende Untersuchg. der Brauchbarkt. dieser beiden u. der kolorimetrischen Methode zur Bestimmg. der Flotte dieses Farbstoffes u. seiner auf Seide fixierten Menge (269 u. 270). H. Salvaterra. 258 u. f.

Malonester: Anwendg. bei d. Synthese der Arachinsäure u. der norm. Tetrakosansäure; u. Angabe, daß die CO_2-Abspaltg. aus d. hochmolekular. Malonsäuren nicht glatt verläuft. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1131 bis 1133.

Malonsäure: Verteilg. zwischen Wasser u. Schafwolle bei der Sorption durch letztere; Angabe eines neu berechneten x-Wertes der Boedecker'schen Verteilungsformel für diese Säure G. v. Georgievics. 736 u. 737.

— Bestimmg. der Säuremenge, die in einem gemessenen Zeitabschnitt durch ultraviolette Strahlen in wässerig. Lösg. zersetzt wird. A. Kailan. 1214 u. f.

— Nachw., daß diese in wässerig. Lösg. unter d. Einfluß der durchdringend. Ra-Strahlg. keine nennenswerte Zersetzg. u. keine Änderg. d. Leitfähigkt. u. der Dissoziationskonstante erleidet. Derselbe. 1282—1287.

-Malonsäurediäthylesterbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von Mononatriummalonsäuredimethylester auf 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Farbenreaktionen. Zus. L. Roslav. 1513 u. 1514.

Mangan: Über das Auftreten einer sattgelben Luminiszenz beim Auftreffen einer Wasserstoffflamme auf Calciumverbindgg., die eine Spur eines Mangansalzes enthalten; Brauchbarkt. dieses Phänomens zum Nachw. von Spuren dieses Metalles u. Beschreibg. der hiebei zu beobachtenden Arbeitsweise; Empfindlichkt. der Reaktion, Angabe, daß die Anwesenheit remder Stoffe die Reaktion nicht beeinflußt. J. Donau. 952, 954 u. 955.

Mannit: Nachweis seines Vork. in den Pilzen *Armillaria mellea* Vahl. (323), *Lactarius piperatus L.* (328), *Pholiota squarrosa* Müll. (330) u. *Polyporus betulinus* Fr. (335). Angabe, daß dessen Schmelzp. trotz wiederholter Krystallisation zu hoch gefunden wurde, wahrscheinlich durch beigemengte Mykose (323), bezw. Inosit (328). J. Zellner. 323 u. f.

Margarine d'arachide: siehe Erdnußöl.

Martiusgelb: Zus.; Bestimg. seines Reinheitsgrades durch Titration mit Titantrichloridlsg. nach Knecht u. mit Methylenblaulsg. nach Pelet (262 u. 263); vergleichende Untersuchg. der Brauchbkt. dieser beiden u. der kolorimetrischen Methode zur Bestimmg. der Flotte dieses Farbstoffes u. seiner auf Seide fixierten Menge (273). H. Salvaterra. 262, 263 u. 273.

Massenwirkungsgesetz: Anwendg. desselb. auf die reversible Reaktion $Sn + 2\,CrCl_3 \rightleftarrows Sn\,Cl_2 + 2\,CrCl_2$. R. Kremann u. F. Noss. 14—18.

Medusen: siehe *Rhizostoma Cuvieri.*

— Über die qualit. u. quantit. Zus. des Medusenkörpers von *Rhizostoma Cuvieri.* R. v. Zeynek. 594—605.

Melilotsäure: Nachw., daß diese aus *o*-Chlorhydrozimtsäure durch Erhitz. m. Ätzbaryt unter Druck nicht entsteht; Überführg. ins Anhydrid. G. Lasch. 1659—1660.

— Darst. d. Erhitz. von Chlorhydrozimtsäure mit NaOH unter Druck.; Ausb., Überführg. durch Erhitz. ins Anhydrid, wobei *o*-Äthylphenol als Nebenprod. entsteht. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1670.

Melilotsäureanhydrid: Darst., Siedep., Schmelzp.; Nachw., daß dieses entgegen den Angaben Hochstetters durch Einw. von Br bei 170° nicht Cumarin, sondern 5-Bromcumarin u. 5-Brommelilotsäure liefert. G. Lasch. 1659—1664.

— Darst. durch Erhitz. der Säure, Schmelzp., Reinigg. von nebenher entstehend. *o*-Äthylphenol; Überführg. in Cumarin durch Dehydrierg. mittels Bromdampf, Chlor, Sauerstoff u. Schwefel. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1670—1672.

Merkaptanostearinsäure: Darst. d. Erhitz. von α-Bromstearinsäure mit alkohol. Natriumsulfhydrat; Aussehen, Krystallf., Schmelzp., Zus., Kaliumsalz, Oxydation mittels alkohol. Jodlösg. zu Disulfiddistearinsäure u. mittels $KMnO_4$ zu Sulfostearinsäure (?). A. Eckert u. O. Halla. 1811—1813.

Mesitylensulfosäure: Einw. von Thionylchlorid darauf u. Nachw., daß durch gewöhnl. $SOCl_2$ das Anhydrid neben Chlorid, durch reines $SOCl_2$ nur das Chlorid entsteht. H. Meyer u. K. Schlegl. 566, 573—574.

Mesitylensulfosäureanhydrid: Bildg. neben Chlorid bei d. Einw. von Thionylchlorid auf d. Säure; Abhängigkt. seiner Bildg. von d. Qualität des $SOCl_2$; Aussehen, Löslkt., Zus., Schmelzp. u. Verh. b. Erhitz. H. Meyer u. K. Schlegl. 566, 573—574.

Mesitylensulfosäurechlorid: Bildg. aus der Säure durch Einw. von Thionylchlorid u. Abhängigkt. d. Ausb. von d. Qualität des letzteren. H. Meyer u. K. Schlegl. 566 u. 574.

Mesitylensulfosaures Natrium: Einw. von Thionylchlorid darauf unter Bildg. von Mesitylensulfosäureanhydrid, bezw. -chlorid. H. Meyer u. K. Schlegl. 574.

Mesityloxyd: Darst. durch rasche Destillation von Diacetonalkohol, dem eine sehr geringe Menge H_2SO_4 zugesetzt wurde; Ausb., Zus.. M. Kohn. 779—780.

— Nachw., daß die Umwandlg. d. Acetons in dieses durch H_2SO_4 eine reine Kondensationsreaktion vorstellt, wobei die H_2SO_4 weder verbraucht wird, noch katalytisch wirkt, sondern dynamisch unter Hydratbildg. R. Kremann u. H. Hönel. 1469 u. f.

Mesothorium 2: Über dessen Verwendbkt. als „radioaktiver Indikator" des Aktiniums bei der analyt. Bestimmg. sehr geringer Mengen des letzteren. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1406.

Metabromanilin: Diazotierg. u. Kuppelg. des Diazokörpers mit β-Naphtol-8-sulfosäure in Sodalösg. zu einem orangegelb. Farbstoff $C_{16}H_{10}N_2Br[SO_4]Na$. S. Weber. 247.

— Kuppelg. seines Diazotiergsprod. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure in Sodalsg. zu einem Farbstoff $C_{16}H_9N_2Br.[S_2O_7]Na_2$. Derselbe. 248.

— Kuppelg. mit α_1-Amido-β_1-Naphtol-β_2-sulfosäure zu einem Farbstoff $C_{16}H_{11}N_2Br[SO_4]Na$. Derselbe. 250.

Metachloranilin: Diazotierg. u. Kuppelg. des Diazokörpers mit β-Naphtol-8-sulfosäure in Sodalösg. zu einem orangegelb. Farbstoff $C_{16}H_{10}N_2Cl[SO_4]Na$. S. Weber. 245.

— Kuppelg. seines Diazotiergsprod. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure in Sodalösg., bezw. Natriumacetatlösg. zu einem roten, bezw. orangeroten Farbstoff $C_{16}H_9N_2Cl[S_2O_7]Na_2$. Derselbe. 248 u. 252.

Metallaquoaminsalze: siehe Komplexe Salze.

Metanitrobenzolsulfosäureanhydrid: Darst. durch Einw. von Thionylchlorid auf d. Säure; Aussehen, Zus., Löslkt., Zersetzgsp. H. Meyer u. K. Schlegl. 573.

Metanitrobenzolsulfosäurechlorid: Bildg. neben d. Anhydrid bei d. Einw. von Thionylchlorid auf d. Säure; Schmelzp. H. Meyer u. K. Schlegl. 573.

Metaoxybenzoesäure: Angabe, daß diese beim Kochen mit Wasser, Anilin oder *p*-Toluidin im Gegensatz zu anderen Oxybenzoesäuren kein Kohlendioxyd abspaltet. F. v. Hemmelmayr. 369 u. 382.

Metaphosphorsäure: Verwendg. einer sirupösen Lösg. davon als Dichtungsmittel für Glasschliffe. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 666 u. 668.

Methan: Über dessen Bildg. bei d. Einw. v. CH_3MgJ auf *n*-Propyljodid (1978), auf tert. Butylbromid (1980), sek. Oktyljodid (1983) u. auf Cetyljodid (1987). E. Späth. 1978 u. f.

***m*-Methoxyäthylbenzol**: Bildg. bei d. Einw. v. CH_3MgBr auf *m*-Methoxybenzylbromid in d. Wärme, Ausb., Siedep. E. Späth. 1998—1999.

***p*-Methoxyäthylbenzol**: Bildg. bei d. Einw. v. CH_3MgBr u. CH_3MgJ auf *p*-Methoxybenzylbromid; Ausb.. Siedep., Zus. E. Späth. 2002.

***o*-Methoxybenzaldehyd**: Darst. aus Salicylaldehyd durch Methylierg. mit KOH u. Dimethylsulfat; Siedep.. Überführg. über den entspr. Alkohol in *o*-Methoxybenzylbromid. E. Späth. 1995—1996.

Methoxybenzoylbenzoesäure-ψ-methylester: Umlagerg. in den normalen Äthylester. G. Egerer u. H. Meyer. 80.

***m*-Methoxybenzylalkohol**: Darst. aus dem aus *m*-Nitrobenzaldehyd erhalten *m*-Oxy- bezw. *m*-Methoxybenzaldehyd; Siedep., Überführg. durch Einw. von HBr in *m*-Methoxybenzylbromid. E. Späth. 1998.

***p*-Methoxybenzylalkohol**: siehe Anisalkohol.

***m*-Methoxybenzylbromid**: Darst. aus *m*-Methoxybenzylalkohol u HBr; Siedep., Eigensch., Zus., Einw. v. CH_3MgBr darauf in d. Wärme unter Bildg. von Äthan, *m*-Methoxyäthylbenzol u. Di-*m*-dimethoxydibenzyl. E. Späth. 1998—1999.

***o*-Methoxybenzylbromid**: Darst. aus dem aus *o*-Methoxybenzaldehyd gewonn. *o*-Methoxybenzylalkohol mit HBr; Siedep.. Eigensch., Zus., Einw. auf C_2H_5MgCl, C_2H_5MgBr, C_2H_5MgJ u. C_6H_5MgBr in d. Wärme. E. Späth. 1995—1998.

***p*-Methoxybenzylbromid**: siehe Anisylbromid.

***p*-Methoxy-*n*-butylbenzol**: siehe *p*-Butylanisol.

***p*-Methoxyhexylbenzol**: Bildg. bei d. Einw. v. *p*-Methoxybenzylbromid auf Diäthylcarbinolmagnesiumbromid u. -jodid in d. Wärme; Ausb., Siedep., Zus., Eigsch. E. Späth. 2006 u. 2007.

***p*-Methoxyisoamylbenzol**: Bildg. bei d. Einw. v. Isobutylmagnesiumbromid auf *p*-Methoxybenzylbromid; Ausb., Siedep., Zus. E. Späth. 2005.

***p*-Methoxyisobutylbenzol**: Bildg. bei d. Einw. v. Isopropylmagnesiumchlorid u. -bromid auf *p*-Methoxybenzylbromid in d. Wärme; Ausb., Siedep., Zus. E. Späth. 2004.

***p*-Methoxyisohexylbenzol**: Bildg. bei d. Einw. v. Isoamylmagnesiumbromid auf *p*-Methoxybenzylbromid in d. Wärme; Siedep.. Ausb., Zus. E. Späth. 2006.

Methoxylbestimmung: Beschreibg. einer neuen Methode zur quantit. Bestimmg. dieser Gruppe auf maßanalyt. Wege; Beschreibg. des hiefür dienenden Apparates; Beleganalysen, Fehlergrenzen u. Fehlerquellen der Methode. A. Klemenc. 901 u. f.

***o*-Methoxymethylbenzol:** siehe *o*-Kresolmethyläther.

1-Methoxy-7-oxyphenylxanthydrol: Darst. durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid nach Grignard auf den weißen Euxanthon-1-methyläther; Krystallf., Schmelz-, bezw. Zersetzgsp.; Lösgsfarbe in konz. H_2SO_4; Ausb., Zus. E. Zerner u. C. v. Löti. 985 u. 990.

7-Methoxy-1-oxyphenylxanthydrol: Darst. durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid nach Grignard auf den gelben Euxanthon-7-methyläther; Löslkt., Farbe u. Abhängigkt. derselb. von d. Temp., Zus., Mol. Gew., Struktur, Polymerisation unter Wasserabspaltg. beim Erwärmen. E. Zerner u. C. v. Löti. 984—985 u. 988—989.

1, *p*-Methoxyphenyl-2-phenyläthan: Bildg. bei d. Einw. v. Benzylmagnesiumchlorid auf *p*-Methoxybenzylbromid; Ausb., Siedep., Schmelzp., Zus. E. Späth. 2009.

***o*-Methoxyphenylphenylmethan:** Bildg. bei d. Einw. von C_6H_5MgBr auf *o*-Methoxybenzylbromid in d. Wärme; Ausb., Siedep., Zus. E. Späth. 1998.

***d*-Methoxyphenylphenylmethan:** Bildg. bei d. Einw. v. *p*-Methoxybenzylbromid auf C_6H_5MgBr. u. auf C_6H_5MgJ; Ausb., Siedep., Schmelzp., Zus. E. Späth. 2007 u. 2008.

***o*-Methoxy-*n*-propylbenzol:** Bildg. bei d. Einw. v. *o*-Methoxybenzylbromid auf C_2H_5MgBr u. auf C_2H_5MgJ in der Wärme. E. Späth. 1997.

***p*-Methoxy-*n*-propylbenzol:** Bildg. bei d. Einw. v. *p*-Methoxybenzylbromid auf C_2H_5MgCl, C_2H_5MgBr u. C_2H_5MgJ. E. Späth 2003.

***p*-Methoxytertiäramylbenzol:** Bildg. bei d. Einw. v. tert. Butylmagnesiumchlorid auf *p*-Methoxybenzylbromid; Ausb., Siedep., Zus. E. Späth. 2005.

1-Methoxy-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. aus d. entsprech. 1-Chlor- oder 1-Brom-*p*-xylylester durch Kochen mit CH_3OH; Löslkt., Schmelzp., Krystallf., Zus., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1533.

Methylacetat: Einw. auf die Mg-verbdg. des Bromessigsäurebenzylesters, bezw. -äthylesters unter Bildg. von Acetessigsäurebenzylester bezw. -äthylester. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1889—1890.

Methylalkohol: Nachw., daß beim Kochen von Oxycolchicin mit Kalilauge unt. and. CH_3OH gebildet wird. S. Zeisel u. A. Friedrich. 1186.

— Über Krystallmethylalkohol: siehe Monobromcolchicin.

2-Methylamino-4-methylamino-2-methyl-4-phenylbutan-1-säure: Einw. von Monochloressigsäure auf ihr Anhydrid unter Bildg. eines kryst. Addit.-Prod.; Krystallf., Zus., Schmelzp. d. letzteren. M. Kohn. 1733 u. 1739 bis 1740.

Methyläthylacetaldehyd: Darst., Kondensat. mit Formaldehyd durch alkohol. Kali zu Propan-1, 3-diol-2, 2-äthylmethyl. A. Franke. 1902.

Methyläthyltrimethylenbromid: siehe Propandibrom-1, 3-äthylmethyl-2, 2.

1-Methyl-5-bromisatin: Darst. aus 5-Bromisatin; Farbe., Krystallf.; Verh. b. Erhitz. u. Schmelzp., Zus., Bildg. aus Methylisatin u. Bromwasser. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 790—791.

1-Methyl-5-bromisatinsaures Barium: Darst. aus d. Säure + $Ba(OH)_2$, Zus., Löslkt. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1744—1745.

1-Methyl-5-bromisatoxim: Darst., Zus., Verh. b. Erhitz., Schmelzp., K-Salz. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1745.

α-Methylchinolin: Nachw. seiner Bildg. neben Isochinolin bei d. Einw. von P_2O_5 auf Benzylidenacetoxim u. Identifizierg. durch Überführg. in Chinophtalon u. in α-Chinolincarbonsäure. H. Burstin. 1444—1447.

Methylchinoliniumpikrat: Darst. aus Trinitroanisol u. Chinolin; Schmelzp., Zus., Darst. eines Vergleichspräparates aus Chinolinjodmethylat durch Fällg. mit Natriumpikrat. M. Kohn u. F. Grauer. 1754.

Methylcinchoninpikrat: Darst. aus Cinchonin u. Trinitroanisol; Krystallf., Zus., Löslkt., Zersetzgsp. M. Kohn u. F. Grauer. 1754—1755.

1-Methyl-5, 7-dibromisatin: Darst., Farbe, Krystallf., Zus., Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 791.

Methyldiphenylmethan: Bildg. bei d. Einw. von CH_3MgBr auf Diphenylbrommethan; Siedep., Ausb., Zus. E. Späth. 2011.

Methylenblau: Verwendg. seiner Lösg. zur Bestimmg. des Reinheitsgrades von Naphtolgelb S, Martiusgelb, Krystallponceau 6B, Echtponceau B und Baumwollscharlach extra durch Titration nach Pelet. H. Salvaterra. 262—265.

Methyleuxanthon: siehe Euxanthonmethyläther.

Methylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters: siehe Glyoxylsäureäthylestermethylhydrazon.

1-Methylisatin: Darst. durch Einw. von methylalkohol. Kali auf Isatin u. Behandlg. des so erhalt. K-Salzes mit Dimethylsulfat; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Verh. geg. Kalilauge. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 787 u. 789—790.

— Überführg. mittels Bromwasser in 1-Methyl-5-bromisatin. Dieselben. 791.

— Reduzierende Acetylierg. desselb. mittels Essigsäureanhydrid, Eisessig u. Zinkstaub zu Diacetyl-1, 1-dimethylisatyd; Überfhrg. durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid in einen Körper $C_{21}H_{17}ON$. Dieselben 788—789 u. 791—793.

— Überf. durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid in 1-Methyl-3-phenyldioxindol u. durch Einw. von α-Naphtylmagnesiumbromid in 1-Methyl-3-α-naphtyldioxindol. Dieselben 1748 u. 1750.

Methylisatinsaures Barium: Darst. durch Einw. von $Ba(OH)_2$ auf Methylisatin; Farbe, Krystallf., Eigsch., Zus., Löslkt.; Überf. in Methylisatoxim. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1743.

N-Methylisatinkalium: Darst. durch Behandlg. von Isatin mit methylalkohol. Kali; Überführg. in 1-Methylisatin mittels Dimethylsulfat. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 787 u. 789.

Methylisatoxim: Darst. aus methylisatins. Ba u. Hydroxylaminchlorhydrat; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Überf. in Acetyl-1-methylisatoxim. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1743—1744.

Methyljodid: siehe Alkyljodide.

Methylmagnesiumbromid: Einw. auf *m*- u. *p*-Methoxybenzylbromid, auf Phenylmethyläthylmethylbromid, Diphenylbrommethan u. Triphenylmethylchlorid in d. Wärme. E. Späth. 1998, 2002, 2010, 2011 u. 2012.

Methylmagnesiumjodid: Einw. auf Jodmethyl in d. Wärme unter Bildg. von Äthan (1975); desgl. auf *n*-Propyljodid unter Bildg. von Propylen neben den gesätt. Kohlenwasserst. C_1 bis C_4 (1977—1978); Einw. auf tert. Butylbromid (1980), sek. Oktyljodid (1983), Cetyljodid (1987), Benzylchlorid (1991) u. auf *p*-Methoxybenzylbromid (2002). E. Späth. 1975 u. f.

1-(1-Methyl-4-methoäthyl-3-oxyphenyl)-benzyl-2-oxynaphtoesäuremethyl ester-3: Darst. durch Einw. von Thymol auf 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3; Löslkt., Schmelzpk., Farbe, Krystallf., Ausb., Farbenreaktionen, Zus. L. Roslav. 1507.

1-Methyl-3-α-naphtyldioxindol: Darst. aus Methylisatin durch Einw. v. α-Naphtylmagnesiumbromid; Zus., Farbe, Krystallf.. Schmelzp. Löslkt. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1748 u. 1750.

2-Methyl-1-nitro-anthrachinon: Umwandlung durch Kochen mit methylalkohol. Kali in 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure. R. Scholl. 1019.

— Nachw., daß auch beim bloßen Erhitz. dieses Körpers für sich Küpenfarbstoffe entstehen. R. Scholl. 1020. Anm. 2.

2-Methyloktan: Bildg. bei d. Einw. v. CH_3MgJ auf sek. Oktyljodid; Ausb. E. Späth. 1983.

1-Methyl-3-phenyldioxindol: Darst. d. Einw. v. Phenylmagnesiumbromid auf *N*-Methylisatin; Ausb. Eigsch., Farbe, Krystallf., Zus., Schmelzp.; Überf. mittels Dimethylsulfat in d. Methyläther. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1747—1749.

1-Methyl-3-phenyldioxindolmethyläther: Darst. durch Methylierg. des 1-Methyl-3-phenyldioxindols mit Dimethylsulfat in KOH-Lösg.; Zus., Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1747 u. 1749.

1-Methyl-1-phenyl-2-methyläthylen: Bildg. bei d. Einw. v. CH_3MgBr auf Phenylmethyläthylmethylbromid in d. Wärme; Ausb., Siedep. E. Späth. 2010.

Methylphenylphtalid: Darst. bei d. Einw. von CH_3MgBr auf o-Benzoylbenzoesäure; Krystallf., Löslkt., Schmelzp., Zus. A. Ostersetzer. 796.

Methylphenyltrimethylenbromid: siehe Propan-1, 3-dibrom-2, 2-methylphenyl.

Methylpropylacetaldehyd: Kondensat. mit Formaldehyd durch alkohol. KOH zu Propan-1, 3-diol-2, 2-propylmethyl. A. Franke. 1904.

Methylpropylessigsäure: Bildg. aus Methylpropylmalonsäure durch CO_2-Abspaltg. beim Erhitz.; Siedep., Mol. Gew., Silbersalz. A. Franke, 1905.

Methylpropylmalonsäure: Bildg. bei d. Oxydat. des Propan-1, 3-diol-2, 2-methylpropyl mit $KMnO_4$; Umwandlg. derselb. beim Erhitz. unter CO_2-Abspaltg. in Methylpropylessigsäure. A. Franke. 1905.

Methylpropyltrimethylenbromid: siehe Propan-1, 3-dibrom-2, 2-methylpropyl.

Methylpyridiniumpikrat: Darst. aus Trinitroanisol u. Pyridin; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Darst. aus Pyridinjodmethylat durch Entjodg. mit Ag_2O u. Neutralisation mit Pikrinsäure; Schmelzp. u. Mischschmelzp. mit dem nach der ersten Methode erhaltenen; Berichtigung des von Ostermayer angegebenen Schmelzp. M. Kohn u. F. Grauer. 1753

Methyltriäthylammoniumpikrat: Darst. aus Triäthylamin u. Trinitroanisol; Zus., Zersetzgsp. M. Kohn u. F. Grauer. 1753.

Methyltriphenylmethan: Bildg. bei d. Einw. v. CH_3MgBr auf Triphenylmethylchlorid; Ausb., Schmelzp. E. Späth. 2013.

Methyltyrosin: Nachw., daß Ratanhin die Zus. der β-*p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure besitzt, daher mit Methyltyrosin identisch ist, Schmelzp. G. Goldschmiedt. 660 u. 661.

α, β'-Methylurethylpyridylazid: Darst., Farbe, Krystallf., Verh. bei raschem u. langs. Erhitz., Löslkt., Zus. H. Meyer u. F. Staffen. 529—530.

Metönanthol: Wahrscheinl. Bildg. desselben in gering. Menge neben CO und *n*-Hexan bei der Bestrahlg. von Önanthol mit ultraviolett. Licht. A. Franke u. E. Pollitzer. 803.

Michlers Keton: siehe Tetramethyldiamidobenzophenon.

Mikroanalyse: Über die quantit. Behandlg. kleiner Niederschlagsmengen; Angaben zur Herstellg. von Fällunsggefässen u. Filtriertiegeln aus Platinfolie für gravimetr. Mikroanalyse u. Anleitg. zum Gebrauche derselben· Beleganalysen für deren Brauchbarkeit. J. Donau. 553—559.

— Über die Verwendbkt. einer neuartigen, durch die Wasserstoffflamme hervorgerufene Luminiszenz an Erdalkali-, besonders Calciumpräparaten zum mikrochem. Nachw. von Wismut u. Mangan. Derselbe. 951 u. f.

— Über eine Möglichkt. zum quantit. mikrochem. Nachweis von *l*-Arabinose u. *l*-Xylose. F. Wenzel. 1943.

Mineralquellen: Bestimmg. der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. M. Bamberger u. K. Krüse. 403 u. f. u. 1449 u. f.

Molekulargewicht: Über seinen Einfluß auf d. Geschwdgkt. der Umwandlg. aromat. Ketonsäure-ψ-ester in die isomeren *n*-Ester. St. Jaroschy. 5.

Molekularrefraktion: Ermittlg. dieser für Benzoylbenzoesäure u. für ihren ψ- bezw. *n*-Methylester und darauf fußende Bestimmg. der Konstitution der isomeren Benzoylbenzoesäureester; G. Egerer u. H. Meyer. 91—93.

Molybdänsäure: Über ihre Anwendg. als reaktionsablenkender Katalysator; siehe Molybdänsaures Natrium.

— Über eine empfindliche Methode zum Nachw., bezw. zur Bestimmg von Molybdänsäure. E. Abel u. G. Baum. 495 u. E. Abel. 859.

— Erörterung des Mechanism. der zu Sulfat führenden Reaktion zwischen H_2O_2 u. S_2O_3'' bei Gegenw. von MoO_3 und Annahme, daß letztere hierbei zunächst in Permolybdänsäure übergeht und daß diese ihrerseits Thiosulfat zu Sulfat oxydiert unter Rückbildung von MoO_3. Dieselben. 510—513.

— Verwdg. als Katalysator bei d. jodometr. Bestimmung des H_2O_2 in saur. Lösg. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 694 u. f.

— Nachw., daß die durch Molybdänsäure aus d. Richtg. gegen Tetrathionat in d. Richtg. gegen Sulfat abgelenkte Wasserstoffsuperoxyd-Thiosuffat Reaktion durch H'-Ionen proportional ihrer Konzentration beschleunigt wird; tabellar. u. graphische Darst. der Versuchsresultate. E. Abel. 821—841.

Molybdänsaures Ammonium: Angabe, daß dies in verd. wässerig. Lösg. durch Bestreichen mit einer Wasserstofflamme unter Dunkelblaufärbg. der Lsg. reduziert wird; J. Donau. 950.

Molybdänsaures Natrium: Verwdg. als Katalysator bei der Oxydation von Thiosulfat durch H_2O_2 u. Nachw., daß hier ein Fall katalyt. Reaktionsablenkung vorliegt, da bei Gegenwart von Molybdänsäure in (essig)-saurer Lösg. neben Tetrathionat auch Sulfat entsteht; Untersuchg. der hier herrschenden stöchiometr. u. kinet. Verhältnisse u. des Mechanism. der Reaktionsablenkg. E. Abel u. G. Baum. 445 u. f. u. E. Abel 821 u. f.

Monoacetin: Fraktionierte Destill. von käuflichem; Glyceringehalt desselb.; Einw. der Luftfeuchtigkeit darauf. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar 1067.

α, β'-Monoäthylurethylpyridylazid: Darst., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Explosivität, Lösl. Zus. H. Meyer u. F. Staffen. 528.

Monobromaceton: Bildg. durch Zersetzg. der Bromacetessigsäure, die bei der Destill. des γ-Bromacetessigsäureisobutylesters durch dessen Spaltg. in diese u. Butylen entsteht. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1879—1880.

Monobrombrenzkatechin-*o*-carbonsäure: Bestimmg. d. Menge des in einer bestimmt. Zeit beim Kochen mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser und anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtl. des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festigkeit der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 374, 384 u. 385.

Monobromcolchicin: Darst. durch Bromierg. von Colchicin in wässerig. Lösg.; Krystallf., Schmelzp., Farbe., Zus., Nachw. eines Mol. Krystallmethylalk. darin, Ausb., Löslkt. Nachw., daß d. Bildg. dieses Monobromprod. der des Dibromcolchicins vorangeht (1341–1342); Einw. von methylalk.

NaOH auf Monobromcolchicin im geschloss. Rohre u. Nachw., daß hiebei infolge d. Haftfestigkt. des Br in dieser Verbdg. nur ein kleiner Teil desselb. abgespalt. wird (1343). S. Zeisel u. R. v. Stockert. 1341—1343.

Monobromgallussäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit beim Koch. mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser und anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtl. des Einflusses der Art, Zahl und Stellg. der Substituenten auf d. Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 377.

Monobromgentisinsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit beim Koch. mit Anilin daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituiert. Benzoesäuren hinsichtl. des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg der Substituenten auf d. Festigkt der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr, 375 u. 385.

Monobromprotokatechussäure: Angabe, daß diese beim Kochen mit H_2O oder Anilin im Gegensatz zu anderen substituierten Oxybenzoesäuren kein CO_2 abspaltet; F. v. Hemmelmayr. 375 u. 385.

Monobrom-α-resorcylsäure: Angabe, daß diese beim Kochen mit H_2O oder Anilin im Gegensatz zu anderen substituierten Oxybenzoesäuren kein CO_2 abspaltet. F. v. Hemmelmayr. 376 u. 382.

Monobrom-β-resorcylsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit beim Koch. mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser und anderer substituiert. Benzoesäuren hinsichtl. des Einflußes der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf d. Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 375 u. 384—387.

Monochloracetat des 2-Amino-2, 4-dimethylpentan-4-ol-1-säure-lactons: siehe dieses Aminolacton.

— des 4-Amino-2, 4, 5-trimethyl-2, 5-hexandiols: siehe dieses.

— des Anhydrides der 2-Methylamino-4-methylamino-2-methyl-4-phenylbutan-1-säure: siehe diese Säure.

α-Monochloracetessigsäuremethylester: Bildg. neben Jodbenzol bei d. Einw. v. Phenyljodidchlorid auf Acetessigsäuremethylester; Nachw., daß diese beiden Reaktionsprod. durch Destill. nicht getrennt werden können. G. Sachs. 1410—1413.

α-Monochlorhydrin: Siedep. (1068, Anm. 8); Acetylierg. von reinstem nach Franchimont zu α-Monochlorhydrindiacetat; Ausb., Nachw., daß bei d. Acetylierg. von käufl. ungereinigt. α-Monochlorhydrin neben α-Monochlorhydrindiacetat noch das β-Prod. u. das β-Chlorhydrinmonoacetat entstehen (1068—1071). R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1068—1071.

β-Monochlorhydrin: Darst., Ausb., Siedep., Acetylierg. mittels Essigsäureanhydrid zu β-Monochlorhydrinmonoacetat. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1071—1072.

α- bezw. β-Monochlorhydrindiacetat: siehe Diaceto-α-, bezw. β-monochlorhydrin.

Mononitro-α-resorcylsäure: Bildg. in gering. Ausb. bei d. Einw. von konz. HNO_3 auf α-Resorcylsäure in äther. Lösg., Farbe, Verh. beim Erhitz. u. Zersetzgspkt, Löslkt. Farbenreaktion mit $FeCl_3$, Zus. (Dr. Schwinger u. Dr. Edlbacher). F. v. Hemmelmayr. 814 u. 818.

— Angabe, daß sich diese in sehr schlechter Ausb. auch bei d. Nitrierg. v. α-Resorcylsäure in Eisessig bildet. Derselbe. 814.

Monotropie: siehe Titantrichlorid.

Montanon: Wahrscheinl. Bildg. dieses Ketons beim Erhitz. von Montansäure. Schmelzp. Eigensch., Zus. H. Meyer u. L. Brod. 1151—1152.

Montansäure: Angabe, daß diese mit Brückners Geocerinsäure identisch ist. Nachw., daß sie in die Palmitinsäurereihe gehört und der Formel $C_{28}H_{56}O_2$ entspricht, jedoch nicht die normale Säure dieser Formel vorstellt; Darst. durch Verseifg. des aus dem Braunkohlenbitumen erhältl. Montanwachses mit alkohol. Kali u. Zersetzg. des montansauren Kalis mit HCl, Schmelzp., Krystallf., Verh. geg. Reagenzien, Angabe von Reinigungsmethoden für d. Säure, Mol. Gew., Nachw., daß Montansäure nicht ein Gemisch verschied. Säuren ist, aber kleine Mengen von Verunreinigungg. hartnäckig festhält; Nachw., daß sie in d. Hitze unter CO_2-Abgabe u. Ketonbildg. zum Teil zerfällt; Darst. ihres Methylesters, Chlorides, Amides, der Brommontansäure u. Äthoxymontansäure; Bildg. durch Reduktion der Brommontansäure mit Zink u. Eisessig. H. Meyer u. L. Brod. 1143 u. f.

Montansäureamid: Darst. aus d. Chlorid, Schmelzp., Aussehen, Krystallf., Löslkt., Zus. H. Meyer u. L. Brod. 1153.

Montansäurechlorid: Darst., Schmelzp., Löslkt., Aussehen. Krystallf., Zus., Überführg. ins Amid. H. Meyer u. L. Brod. 1153.

Montansäuremethylester: Darst., Schmelzp., Aussehen, Krystallf., Löslkt., Zus. H. Meyer u. L. Brod. 1152.

Montanwachs: Ausgangsmaterial zur Darst. d. Montansäure; Gewinng. aus dem Braunkohlenbitumen, Eigsch., Schmelzp., Verwendg., Produktion, Gehalt an Montansäure, Verseifg. mittels alkohol. Kali. H. Meyer u. L. Brod. 1145—1146.

Mucin: Nachw., daß die Schleimsubstanz der Qualle *Rhizostoma Cuvieri* als echtes Mucin anzusehen ist; R. v. Zeynek. 584.

Muskeln: siehe Säugetiermuskeln.

Mykose: siehe auch Mannit.

— Abscheidg. aus dem Pilze *Pholiota squarrosa* Müll.; Eigsch., Schmelzp., Zus., Ausb. J. Zellner. 330.

Myristinsäure: Bildg. bei d. Oxydat. der 4, 5-Ölsäure mit $KMnO_4$ in alk. Lösg. Reindarst. mit Hilfe ihres K- u. Li-Salzes. Mol. Gew. A. Eckert u. O. Halla. 1822—1823.

N.

Naphtalin: Einwirkg. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch dieses mit Terephtalylchlorid, bzw. Isophtalylchlorid unter Bildg. von *p*-Di-α, bzw. *m*-Di-α- naphtoylbenzol. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1497 u. 1498.

— Einw. auf α-Naphtoyl-*o*-benzoesäure unter Bildg. von 1, 2-Benzanthrachinon. Dieselben. 1494.

— Bildg. bei d. Einw. v. α-Naphtylmagnesiumbromid auf tert. Butylbromid in d. Wärme; Ausb., Identifizierg. durch Siedep., Schmelzp. u. Zus. E. Späth. 2013 u. 2014.

α-Naphtalinsulfosäure: Angabe, daß diese durch Thionylchlorid ausschließl. ins Chlorid verwandelt wird; ebenso ihr Na-Salz. H. Meyer u. K. Schlegl. 575.

α-Naphtalinsulfosäurechlorid: Bild. aus d. freien Säure, bzw. ihrem Na-Salz durch Thionylchlorid; Eigsch., Schmelzp. H. Meyer u. K. Schlegl. 575.

β-Naphtalinsulfosäure: Überführg. in ihr Anhydrid durch Thionylchlorid. H. Meyer u. K. Schlegl. 576.

β-Naphtalinsulfosäureanhydrid: Darst. d. Einw. von Thionylchlorid auf d. freie Säure; Eigsch., Zus. H. Meyer u. K. Schlegl. 576.

β-Naphtalinsulfosäurechlorid: Bildg. neben d. Anhydrid bei d. Einw. von Thionylchlorid auf d. Säure, Löslkt., Schmelzp. H. Meyer u. K. Schlegl. 576.

***meso*-Naphtodianthron:** Über dessen Darst. aus Helianthron durch Verbacken m. wasserfr. $AlCl_3$; Angabe, daßhierbei d. Verwendg. von frischem selbstbereit. $AlCl_3$ der von käufl. vorzuziehen ist. R. Scholl. 975.

α-Naphtol-2, 8-disulfosäure: Kuppelg. mit diazotiert. *o*-, *m*- u. *p*-Chlor-, Brom- u. Jodanilin u. mit nicht substituiert. Anilin zu Farbstoffen der Formeln $C_{16}H_9N_2X[S_2O_7]Na_2$ bzw. $C_{16}H_{10}N_2\ [S_2O_7]Na_2$. S. Weber. 248—250 u. 252.

— Kuppelg. mit diazotiertem 1, 2, 4-Dibromanilin zu einem Farbstoff $C_{16}H_8N_2Br_2[S_2O_7]Na_2$. Derselbe. 251.

Naphtolgelb S: Zus.; Bestimmg. seines Reinheitsgrades durch Titration mit Titantrichloridlösg. nach Knecht u. mit Methylenblau nach Pelet (261 u. 262). Vergleichende Untersuchg. d. Brauchbkt. dieser beid. u. der kolorimetr. Methode zur Bestimmg der Flotte dieses Farbstoffes u. seiner auf Seide fixierten Menge (272). H. Salvaterra. 261, 262 u. 272.

β-Naphtol-8-sulfosäure: Kuppelg. mit diazotiert. *o*-, *m*- u. *p*-Chlor-, Brom- u. Jodanilin u. mit nicht substituiert. Anilin zu Farbstoffen der Formel $C_{16}H_{10}N_2X[SO_4]Na$ bzw. $C_{16}H_{11}N_2[SO_4]Na$. S. Weber. 245—248.

— Kuppelg. m. diazotiertem 1, 2, 4-Dibromanilin zu einem Farbstoff $C_{16}H_9N_2Br_2[SO_4]Na$. Derselbe 251.

— Kuppelg. m. diazotiertem *o*-Chloranilin in Na-Acetatlösg. zu einem Farbstoff $C_{16}H_{10}N_2Cl\ [SO_4]Na$. Derselbe. 252.

Naphtoylbenzoesäure: Umwandlg. in ihren normalen- u. ψ-Methylester; Darst. G. Egerer u. H. Meyer. 80 u. 81.

α-Naphtoyl-*o*-benzoesäure: Reduktion mit Zn in Essigsäurelösg. zu α-Naphtylphenylcarbinol-*o*-carbonsäure. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1499.

α-Naphtoyl-*o*-benzoesäurechlorid: Angabe, daß dieses mit Naphtalin unter Einfluß von $AlCl_3$ bei gew. Temp. nicht reagiert, in d. Wärme dagegen 1, 2-Benzanthrachinon liefert. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1494.

Naphtoylbenzoesäuremethylester, normaler; Quantit. Bildg. aus d. Pseudoester durch Digerieren mit Methlyalkohol u. H_2SO_4 oder Thionylchlorid. G. Egerer u. H. Meyer. 80—81.

Naphtoylbenzoesäure-ψ-methylester: Darst. aus Naphtoylbenzoesäure. Schmelzp., Umwandlg. in den normalen Ester. G. Egerer u. H. Meyer. 80—81.

α-Naphtylmagnesiumbromid: Einw. von tert. Butylbromid darauf in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 2013 u. 2014.

α-Naphtylphenylcarbinol-*o*-carbonsäurelakton: Darst. aus α-Naphtoyl-*o*-benzoesäure durch Redukt. m. Zn u. Essigsäure; Farbe, Ausb., Krystallf., Schmelzp., Zus., Löslkt., Verh. geg. Alkalien u. geg. konz. H_2SO_4; Überführg. mittels α-Naphtylmagnesiumbromid in 2, 5-Di-α-naphtyl-3, 4-benzfurfuran. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1499 u. 1500.

Natriumacetat: Nachw., daß dieses bei d. Perkin'schen Reaktion schwächer kondensierend wirkt, als K-Acetat unter gleichen Bedingg.; Vergleichg. seines Kondensationsvermögens mit dem einiger anderer Acetate. H. Meyer u. R. Beer. 651—656.

Natriumbifluorat: Verwendg. bei der Synthese von Leukophan aus $BeCO_3$, $CaCO_3$, SiO_2 u. diesem. C. Doelter. 1098.

Natriumfluorid: Verwdg. bei der Synthese von Euklas, in welchem Wasser durch Fluor ersetzt ist. C. Doelter. 1098.

Natriumhydroxyd: Aufzeichnung einer Stromschwankungskurve, die von einem Hitzdrahtinstrument bei der Elektrolyse einer 2n-NaOH-Lösg. registriert wurde u. keine Periodizität aufweist. R. Kremann. 1000.

Natriumjodid: Ermittlg. der Mengen, die in einem gemess. Zeitabschnitt durch ultraviolette Strahlen in neutraler u. salzsaurer Lösg. zersetzt werden u. Bestimmg. des Verhältn. zw. d. Zersetzgsgschwdgkt. u. d. Wasserstoffionen-, bzw. Salzkonzentration; verzögernder Einfluß des Luftsauerstoffes auf die Zersetzg. A. Kailan. 1228 u. f.

Natriumsalz der *o*-Chlorzimtsäure: Darst. aus d. Säure u. NaOH; Löslkt. G. Lasch. 1654 u. 1655.

Natriumsulfid: Verwendg. als Reduktionsmittel bei d. Überführg. des 4-Nitro- in 4-Aminoalizarindimethyläther u. Angabe, daß bei Anwendg. dieses statt Ammoniumsulfid die Ausb. des Aminokörpers verschlechtert wird. Chr. Seer u. E. Karl, 641.

— Verwendg. seiner Lösg. bei der Untersuchg. des Temperatureinflusses auf das Phänomen der schwingenden Schwefelelektrode. R. Kremann. 997 u. 998.

Natriumtetrathionat: Über die durch Bariumionen bewirkte katalyt. Beschleunigg. der in saurer Lösg. zu Tetrathionat führenden Reaktion zwischen H_2O_2 u. Thiosulfat. E. Abel. 173 u. f.

— Über d. Verhalt. von alkal. Jodlösg. zu einem H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-$Na_2S_4O_6$-Gemisch; Abgrenzg. der Bedingungen für die quantit. alkalisch-jodometr. Titration von Thiosulfat u. Tetrathionat; über d. Oxydierbarkt. von Tetrathionat zu Sulfat durch Jodlösg u. darauf begründete quantit. Bestimmungsmethode. E. Abel u. G. Baum. 435 u. f.

Natriumthiosulfat: Nachweis, daß d. Oxydation von Thiosulfat durch H_2O_2 in (essig)saurer Lösg. bei Gegenwart von Molybdänsäure neben Tetrathionat infolge katalyt. Reaktionsablenkg. auch Sulfat liefert; Untersuchg. der stöchiometr. u. kinet. Verhältn. dieser Reaktion u. des Mechanismus der Reaktionsablenkg. E. Abel u. G. Baum. 435 u. f. u. E. Abel. 821 u. f.; siehe auch Natriumtetrathionat.

— Über d. katalyt. Beschleunig. der zu Tetrathionat führenden Reaktion zwischen H_2O_2 u. $Na_2S_2O_3$ durch $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen u. die Inaktivierg. dieses Katalysators durch Temperatursteigerg. E. Abel. 1350 u. f.; siehe auch Katalyse.

Nesselfäden des Rhizostomen-Schleimes: Vork., Eigsch., Verh. gegen Reagentien; Nachw., daß diese vorwiegd. aus Kieselsäure bestehen. R. v. Zeynek. 583—586.

Nickel: Über die elektrolyt. Darst. einer Nickel-Eisenlegierg.; siehe Nickelsulfat.

Nickel-Eisen-Legierungen: siehe Legierungen.

Nickelstahl: siehe Legierungen.

Nickelsulfat: Beobachtg. period. Stromstärkeändergg. an d. Kathode bei d. elektrolyt. Abscheidg. einer 50%igen Nickel-Eisenlegierg. aus einer Ferri-Nickelsulfatlösg.; graph. u. tabellar. Darst. d. Versuchsresultate; Nachw., daß diese period. Erscheingg. an die gleichzeit. Anwesht. von Ferri- u. sulfat gebunden erscheinen. R. Kremann. 1003—1005; siehe auch Legierungen.

***p*-Nitranisol:** Angabe seines maßanalyt. bestimmt. Methoxylgehaltes als Beleganalyse für die Brauchbkt. einer nuen Methoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 909.

***m*-Nitro....:** siehe Metanitro.....

1, *p*-Nitroacetoxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Acetylierg. des entspr. 1-*p*-Nitrohydroxybenzylprod. mit Essigsäureanhydr.; Farbe, Schmelzp., Krystallf. Ausb., Löslkt. Farbenreaktionen, Zus. J. Seib. 1571.

4-Nitroalizarindimethyläther: Darst. durch Nitrierg. von Alizarindimethyläther mittels KNO_3 u. konz. H_2SO_4, bzw. mit konz. HNO_3; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Zus., Löslkt., Farbenreaktionen (638 u. 639) Überführg. in 4-Aminoalizarindimethyläther. Chr. Seer u. E. Karl. 632 u. 638—640.

1, *p*-Nitro-aminoazophenylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Einw. von Aminoazobenzol auf das entsprech. 1, *p*-Nitrochlorbenzylprod. in Benzollösg.; Farbe, Schmelzp., Ausb., Löslkt., Krystallf., Farbenreaktionen, Zus. J. Seib. 1580 u. 1581.

1, *p*-Nitro-anilidobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von Anilin auf das entsprech. 1, *p*-Nitrochlorbenzylprod. in Benzollösg.; Ausb., Farbe, Schmelzp., Löslkt., Krystallf., Zus., Farbenreaktionen; Überführg. ins Chlorhydrat. J. Seib. 1578 bis 1580.

1, *p*-Nitro-anilidobenzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterchlorhydrat: Darst. durch Einleit. v. HCl in die Benzollösg. des Esters; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Verh. geg. H_2O, Zus. J. Seib. 1580.

***m*-Nitrobenzaldehyd:** Über dessen Kondensat. mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester mittels HCl u. H Br zu 1-*m*-Nitrochlorbenzyl- bzw. 1-*m*-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 u. über die durch Einw. v. Wasser, Alkoholen, Phenolen u. Aminen darauf erhalt. Derivate. J. Seib. 1567 u. f.

— Überführg. über den *m*-Oxy- bzw. *m*-Methoxybenzaldehyd in *m*-Methoxybenzaldehyd in *m*-Methoxybenzylalkohol u. in das Bromid des letzteren. E. Späth. 1998.

***o*-Nitrobenzaldehyd:** Nachweis, daß bei der Perkin'schen Reaktion bei Verwendg. dieses substituierten statt gewöhnl. Benzaldehyds die Ausb. an (Nitro-)Zimtsäure zunimmt. H. Meyer u. R. Beer. 651.

— Angabe, daß dieser sich mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester nicht in dem Sinne, wie *m*- u. *p*-Nitrobenzaldehyd (siehe diese) kondensieren läßt. J. Seib. 1590.

***p*-Nitrobenzaldehyd:** Über dessen Kondensat. mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester mittels HCl u. HBr zu 1-*p*-Nitrochlorbenzyl- bzw. 1-*p*-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 u. über die durch Einwirkg. von Wasser, Alkoholen, Phenolen u. Aminen darauf erhalt. Derviate. J. Seib. 1567 u. f.

Nitrobenzol: Über die Einw. von Schwefelsesquioxyd auf dieses unter Bildg. von *p*-Aminophenol, *m*- u. *p*-Aminophenol-2-sulfosäure, Thionol u. eines Körpers $C_{18}H_{14}O_{13}N_2S_3$. A. Eckert. 1958 u. f.

— Angabe, daß durch Einw. von konz. H_2SO_4 oder von rauchend. H_2SO_4 für sich nur Nitrobenzolsulfosäure entsteht. Derselbe. 1958.

***m*-Nitrobenzolsulfosäure:** Bildg. bei d. Einw. von Schwefelsesquioxyd auf Nitrobenzol. A. Eckert. 1958 u. 1959.

1, *p*-Nitro-benzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. v. Benzylamin auf das entspr. 1, *p*-Nitrochlorbenzylprod. in Benzollösg.; Farbe, Krystallf., Ausb., Schmelzp., Löslkt., Farbenreaktionen. Zus. J. Seib. 1582.

1, *p*-Nitrobenzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylester-pyridiniumchlorid: Darst. durch Kochen des entspr. 1-*p*-Nitrochlorbenzylprod. mit Pyridin in Benzollösg.; Farbe, Krystallf., Löslchkt., Schmelzp., Eigsch., Struktur, Farbenreaktionen; Einwirkg. von H_2O, Ag_2O darauf, wobei Ersatz des

Cl-Atoms durch d. OH-Gruppe u. Spaltg. d. Moleküls in Pyridin u. 1, *p*-Nitrohydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 erfolgt; durch KOH entsteht neben demselb. Ester vorwiegend β-Oxynaphtoesäure u. ein nicht näher unters. Körp. J. Seib. 1583—1586.

1, *m*-**Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst.; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Löslkt.,. Farbenreaktionen, Zus. J. Seib. 1589.

— Tabellar. Angabe der Werte der beim Ersatz von Br durch OH gemessen. Reaktionsgeschwdgkten. Derselbe. 1591.

1, *p*-**Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. d. Einw. v. HBr-Gas auf eine Ätherlösg. v. *p*-Nitrobenzaldehyd u. 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester; Ausb., Schmelzp., Farbe, Löslkt., Farbenreaktionen. Zus. J. Seib. 1587 u. 1588.

— Tabellar. Angabe der Werte der beim Ersatz von Br durch OH gemessenen Reaktionsgeschwdgkten. Derselbe. 1591.

1, *m*-**Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. d. Einw v. HCl-Gas auf eine Benzollösg. v. *m*-Nitrobenzaldehyd u. 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester; Farbe, Krystallf., Ausb., Schmelzp., Löslkt., Farbenreaktionen. Zus. J. Seib. 1588 u. 1589.

— Tabellar. Angabe der Werte der beim Ersatz von Cl durch OH gemessenen Reaktionsgeschwdgkten. Derselbe. 1591.

Nitrogentisinsäure: Angabe, daß diese beim Kochen mit H_2O kein CO_2 abgibt u. beim Kochen mit Anilin nur wenig zersetzt wird; Darst. durch Nitrierg. von Gentisinsäure in absolut wasser- u. alkoholfreiem Äther mit konz. HNO_3; Farbe, Krystallf., Schmelzp.-, bzw. Zersetzgspkt. Zus., Krystallwassergehalt., Ausb. F. v. Hemmelmayr. 812, 814 u. 819—820.

Nitrogruppe: Über den Einfluß der Anzahl u. Stellg. dieses Substituenten in den Oxybenzoesäuren auf die Festgkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 386 u. f.

— Über ihren Einfluß auf die Labilität der Halogenatome (Cl u. Br) in Halogenbenzyl-, bzw. Nitrohalogenbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylestern beim Ersatz der Halogene durch OH durch Einw. von H_2O. J. Seib. 1590 u. 1591.

1, *p*-**Nitro-hydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. durch Kochen des entspr. 1-*p*-Nitrochlorbenzylprod. mit Wasser in Acetonlösg.; Farbe, Ausb., Schmelzp., Krystallf., Löslkt., Farbenreaktionen. Zus., Acetylierg. mit Essigsäureanhydr. J. Seib. 1570 u. 1571.

— Bild. bei d. Einw. v. H_2O, Ag_2O u. KOH auf 1, *p*-Nitrobenzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterpyridiniumchlorid durch Austausch von Cl geg. OH u. Spaltg. in Pyridin u. den Ester. Derselbe. 1585.

1, *p*-**Nitro-(1-methyl-4-methoäthyl-3-oxyphenyl)benzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3:** Darst. durch Erhitz. des entspr. 1-*p*-Nitrochlorbenzylprod. mit Thymol in Benzollösg. unter Zusatz von metall. Na; Schmelzp., Ausb., Löslkt., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Farbenreaktionen. Zus. J. Seib. 1576 u. 1577.

1, *p*-Nitro-oxyäthylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Kochen des entspr. 1-*p*-Nitrochlorbenzylprod. mit Äthylkalk. in Benzollösg., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Löslkt., Farbenreaktionen, Zus. J. Seib. 1572—1574.

1, *p*-Nitro-oxymethylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Erhitz. des entspr. 1-*p*-Nitrochlorbenzylprod. mit CH_3OH in Benzollösg., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Löslkt., Farbenreaktionen, Zus. J. Seib. 1571 u. 1572.

1, *p*-Nitro-oxyphenylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Kochen des entspr. 1-*p*-Nitrochlorbenzylprod. mit Phenol in Benzollösg. unter Zusatz von metall. Na; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Löslkt., Farbenreaktionen. Zus. J. Seib. 1574 u. 1575.

1, *p*-Nitro-*p*-oxytolylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Kochen des entspr. 1-*p*-Nitrochlorbenzylprod. m. *p*-Kresol in Benzollösg. unter Zusatz von metall. Na; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Löslkt. Farbenreaktionen, Zus. (K. Drechsler). J. Seib. 1575 u. 1576.

***p*-Nitrophenylhydrazin:** Angabe, daß der von Bamberger angegeb. Nachweis des Formaldehyds mit diesem Hydrazin nur bei gew. Temp. unter Vermeidg. eines großen Überschusses von Formaldehyd gelingt, daß dagegen beim Erwärmen u. bei überschüssig. Formaldehyd sich ein Kondensationsprod. bildet, das aus 2 Mol. Formaldehydnitrophenylhydrazon durch Abspaltg. von 1 Mol. NH_3 entstand. zu sein u. die Zus. eines 1, 4-Bisnitrophenyl- 1, 2, 4-dihydrotriazols zu haben scheint. E. Zerner. 957—961.

1, *p*-Nitro-piperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von Piperidin auf d. entspr. 1, *p*-Nitrochlorbenzylprod. in Benzollösg.; Farbe, Schmelzp., Ausb., Löslkt. Krystallf., Farbenreaktionen, Zus. J. Seib. 1583.

β-Nitropyridin: Angabe einer verbessert. Methode seiner Darst. durch Einw. einer Lösg. von KNO_3 in hochkonz. HNO_3 auf ein erhitztes Gemisch von Pyridin u. Schwefelsäure (760—761); Bildg. von Nebenprodd. hierbei (761 u. 766); Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Siedep., Geruch; (761); Überführg. ins Chlorhydrat, Sulfat, Gold- u. Platinsalz, Silberdoppelsalz (761—763); Reduktion zu Azoxy- (763), Azo- (764) u. Hydrazopyridin (765); Bildg. geringer Mengen beim Kochen von Pyridin mit hochkonz. HNO_3 ohne Salpeter u. durch Einleiten v. HNO_3-Dämpfen od. Stickoxyden in siedend. Pyridinnitrat, bzw. -sulfat (766). F. Friedl. 760 u. f.

β-Nitropyridinnitrat: Verwendg. zur Reinigg. des β-Nitropyridins. F. Friedl. 761.

β-Nitropyridinsulfat: Darst., Aussehen, Hygroskopizität, Zus., F. Friedl. 762

Nitro-β-resorcylsäure: Angabe, daß diese beim Kochen mit H_2O oder Anilin im Gegensatz zu anderen substituiert. Oxybenzoesäuren kein CO_2 abspaltet. F. v. Hemmelmayr. 378, 386 u. 387.

Nitrosokörper: Bildg. eines solchen in kleiner Menge bei d. Einw. von HNO_2 auf Asparagindicarbonsäuretetraäthylester. Eigsch. R. Scholl, K. Holdermann u. A. Langer. 626. Anm. 1.

Nitrosoverbindung des 2, 4-Dimethylpentan-2-benzylamino-4-ol-1-säurelactons: Darst., Löslkt., Krystallf., Zus., Schmelzp. M. Kohn. 1737.

***o*-Nitrotoluol:** Zusammenstellg. des Tatsachenmateriales versch. Autoren, das die Frage nach dem inneren Verlaufe des Überganges von *o*-Nitrotoluol in Anthranilsäure in allen Phasen zu beantworten erlaubt; Darst. dieses Überganges durch eine Formelreihe. R. Scholl. 1011—1017.

4-Nitroveratrol: Darst. Nachw., daß bei seiner Redukt. mit Zinn- u. HCl in d. Wärme nicht 4-Veratrylamin, sondern 5 (?)-Chlor-4-veratrylamin entst. in der Kälte entst. die chlorfreie Base. Chr. Seer u. E. Karl. 635—637 u. 644.

Nitroverbindungen: Angabe einer neuen Methode zur Bestimmung des N nach Kjeldahl in aromat. Nitroverbdgg. durch Redukt. d. NO_2-Gruppe mittels Schwefelsesquioxyd; Beleganalysen; Angabe, daß dieses Verfahren auf aliphat. Verbdgg. u. Nitrate nicht anwendbar ist. A. Eckert. 1963 u. 1964.

Nonadekan: Bildg. bei d. Einw. v. sek. Propylmagnesiumchlorid auf sek. Oktylbromid in d. Wärme; Ausb., Siedep., Struktur. E. Späth, 1986 u. 1987.

O.

Oberflächenspannung: Nachw., daß zwischen d. Adsorption der Säuren durch Schafwolle u. der Oberflächenspannung ihrer Lösgg. gegen Luft kein Zusammenhang besteht. G. v. Georgievics, 746 u. 747.

n-Oktan: Bildung bei d. Einw. v. sek. Oktylbromid auf C_2H_5MgBr, *n*-Propylmagnesiumbromid u. sek. Propylmagnesiumchlorid in d. Wärme. E. Späth. 1984—1986.

Oktodecyljodid: Schmelzp.; Überführg. mittels der Na-malonestersynthese in Arachinsäure. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1131—1132.

Oktodecylmalonsäure: Synthese aus Oktodecyljodid mittels Na-malonester; Überführg. durch CO_2 -Abspaltg. in Arachinsäure. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1131—1132.

Oktylbromid, sekundäres Einw. auf C_2H_5MgBr, auf n-Propylmagnesiumbromid u. auf sek. Propylmagnesiumchlorid in d. Wärme unter Bildg von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1983, 1985 u. 1986.

Oktylen: Bildg. bei d. Einw. v. sek. Oktylbromid auf C_2H_5MgBr, n-Propylmagnesiumbromid u. sek. Propylmagnesiumchlorid in d. Wärme. E. Späth, 1984—1986.

Oktyljodid, Sekundäres: Einw. auf CH_3MgJ in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1983.

Ölsäure: Über ihr Vork. im Erdnußöl; Abscheidung aus Arachisöl u. Arachismargarine; Identifizierg. derselb. H. Meyer u. R. Beer. 1196 u. f.

2, 3-Ölsäure: Überführg. durch HJ in β-Jodstearinsäure. A. Eckert u. O. Halla. 1817.

— Jodzahl; Vergleich dieser mit jenen der isomeren 3, 4- u. 4, 5-Ölsäure. Dieselben. 1824.

3, 4-Ölsäure: Darst. durch Erhitz. v. β-Jodstearinsäure mit alkohol. KOH; Nebenprod.: β-Oxystearinsäure; Trennng. von dieser; Farbe, Krystallf., Löslkt., Schmelzp. u. Mischschmelzp. mit 2, 3-Ölsäure; K-salz, Methylester; Überf. in 3, 4-Dibromstearinsäure; Oxydat. mit $KMnO_4$ in alkal. Lösg. zu Pentadecylsäure. A. Eckert u. O. Halla. 1818—1820.

— Bildg. neben 4, 5-Ölsäure u. γ-Äthoxystearinsäure bei der Einw. von alkohol. Kali auf γ-Jodstearinsäure; Trennng. von diesen; Mischschmelzp. mit 4, 5-Ölsäure. Dieselben. 1821 u. 1822.

— Jodzahl; Vergleich dieser mit jenen der isomeren 2, 3- u. 4, 5-Ölsäure. Dieselben. 1824.

4, 5-Ölsäure: Darst. aus γ-Jodstearinsäure; Ausb., Bildg. von 3, 4-Ölsäure u. γ-Äthoxystearinsäure nebenher; Trennng. von diesen; Löslkt., Farbe, Krystallf., Schmelzp. u. Mischschmelzp. mit 3, 4-Ölsäure; Mol. Gew.; Überfg. in 4, 5-Dibromstearinsäure; Oxydat. mit $KMnO_4$ in alkal. Lösg. zu Myristinsäure. A. Eckert u. O. Halla. 1821—1823.

— Jodzahl; Vergleich dieser mit jenen der isomeren 2, 3- u. 3, 4-Ölsäure. Dieselben. 1824.

3, 4-Ölsäuremethylester: Darst. durch Veresterg. d. Säure mit CH_3OH u. H_2SO_4; Löslkt., Krystallf., Schmelzp. Zus. A. Eckert u. O. Halla. 1819.

Önanthol: Nachw., daß sich dies bei Luft- u. Lichtabschluß zum Teil zur Säure oxydiert; Nachw., daß dieser Aldehyd beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht fast ausschl. in CO u. n-Hexan zerfällt; Bildg. einer kl. Menge gasförm. Kohlenwasserst. u. Metönanthol (?) als Nebenprod. A. Franke u. E. Pollitzer, 800—803.

Opiansäure-ψ-methylester: Angabe seines maßanalyt. bestimmt. Methoxylgehaltes als Beleganalyse für die Brauchbkt. einer neuen Methoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 909.

Orange G: Zus.; Bestimmung seines Reinheitsgrades durch Titration mit Titantrichloridlsg. nach Knecht u. mit p-Fuchsinlsg. nach Pelet (266 u. 267); Vergleichende Untersuchung der Brauchbarkt. dieser beiden und der kolorimetr. Methode zur Bestimmg. der Flotte dieses Farbstoffes u. seiner auf Seide fixierten Menge (276—277). H. Salvaterra. 266, 267 u. 276.

Orange G R X: Verwendg. seiner Lösg. zur Bestimmg. des Reinheitsgrades von p-Fuchsin durch Titration nach Pelet. H. Salvaterra. 260.

— Zus.; Bestimmg seines Reinheitsgrades durch Titration mit Titantrichloridlsg. nach Knecht (267 u. 268); vergleichende Untersuchung der Brauchbarkeit dieser beiden titrimetr. u. der kolorimetrischen Methode zur Bestimmung der Flotte dieses Farbstoffes und seiner auf Seide fixierten Menge. Derselbe. 267 u. f.

Organomagnesiumverbindungen: siehe auch Magnesiumjodmethyl, Magnesiumbromphenyl, Magnesiumjodäthyl, Magnesiumbenzylchlorid u. a.

— Über ihre Einw. auf Methylisatin unter Bildg. von Dioxyindolen. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 1745 u. f.

— Über ihre Einw. auf Halogenalkyle in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 1965 u. f.

Orthobromanilin: Diazotierg. u. Kuppelg. des Diazokörpers mit β-Naphtol-8-sulfosäure in Sodalösg. zu einem Farbstoff $C_{16}H_{10}N_2Br[SO_4]Na$. S. Weber. 246.

— Kuppelg. seines Diazotiergsprod. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure in Sodalösg. zu einem Farbstoff $C_{16}H_9N_2Br[S_2O_7]Na_2$. Derselbe. 248.

Orthochloranilin: Diazotierg u. Kuppelg. des Diazokörpers mit β-Naphtol-8-sulfosäure in Sodalösg. bezw. in Natriumacetatlsg. zu einem orangegelb. bezw. gelben Farbstoff $C_{16}H_{10}N_2Cl[SO_4]Na$. S. Weber. 245 u. 252.

— Kuppelung seines Diazotiergsprod. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure in Sodalösg. zu einem Farbstoff $C_{16}H_9N_2Cl[S_2O_7]Na_2$. Derselbe 248.

Orthochlorbenzaldehyd: Überführg. durch Essigsäureanhydr. u. K-acetat in o-Chlorzimtsäure. G. Lasch. 1653—1654.

Orthochlorhydrozimtsäure: siehe Chlorphenylpropionsäure.

Orthochlorphenylpropionsäureamid: Darst., Krystallf., Schmelzp., Löslkt. Zus., Überführg. mittels Thionylchlorid ins Nitril. G. Lasch. 1658.

Orthochlorphenylpropionsäuremethylester: Darst. durch Veresterg. d. Säure mit CH_3OH u. konz. H_2SO_4; Siedep. Eigsch. G. Lasch. 1657 u. 1658.

Orthochlorphenylpropionsäurenitril: Darst. aus d. Amid mittels Thionylchlorid; Siedep., Umwandlg durch Redukt. mit Na in Alkohollösg. in Phenylpropylamin. G. Lasch. 1658.

Orthochlorzimtsäure: Darst. aus o-Chlorbenzaldehyd durch Einw. von Essigsäureanhydr. u. K-acetat; Aussehen, Schmelzp.. Löslkt., Mol. Gew., Nasalz; Veresterg. mit CH_3OH u. H_2SO_4 zum o-Chlorzimtsäuremethylester; Reduktion mit Na-Amalgam in alkohol. Lösg. zu Chlorphenylpropionsäure. G. Lasch. 1653—1655 u. 1657.

— Darst. durch Einw. v. K-acetat u. Essigsäureanhydr. auf o-Chlorbenzalchlorid; Reduktion auf elektrolyt. Wege zu Chlorphenylpropionsäure. H. Meyer, R. Beer u. G. Lasch. 1667 u. 1668.

Orthochlorzimtsäureamid: Darst. aus d. Methylester mit konz. NH_3; Ausb., Aussehen, Krystallf., Schmelzp.; Darst. aus dem aus der Säure mittels Thionylchlorid erhalt. Chlorid; Löslkt., Zus., Überführg. mittels Thionylchlorid ins Nitril; Angabe, daß durch Einw. von Kupfer auf d. Amid auch beim Erhitzen kein Ringschluss erfolgt. G. Lasch. 1655 u. 1656.

Orthochlorzimtsäuremethylester: Darst. durch Veresterg. d. Säure mit Methylalk. u. H_2SO_4; Aussehen, Siedep., Schmelzp., Krystallf.. Geruch, Zus.; Überführg. durch konz. NH_3 ins Amid. G. Lasch. 1655.

Orthochlorzimtsäurenitril: Darst. aus d. Amid mittels Thionylchlorid; Löslkt., Krystallf., Schmelzp., Zus. G. Lasch. 1656.

Oxalat, saures, des Diaminomonooxysäureanhydrids $C_9H_{18}O_2N_2$: Darst.; Löslkt.; Eigsch.; Krystallf.; Schmelz- bezw. Zersetzgsp.; Zus. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 786.

— des Chinicins u. Isochinicins: siehe Chinicin- bezw. Isochinicinoxalat.

Oxalsäure: Tabellar. u. graph. Darst. der Versuchsresultate über d. Zersetzgsgeschwindigkeit von Ozon in oxalsaurer Lösg. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 681 u. 685.

— Angabe eines neu berechneten x-Wertes der Boedecker'schen Verteilgsformel für diese Säure. G. v. Georgievics. 737.

— Bestimmung der Säuremenge, die in einem gemess. Zeitabschnitt durch ultraviolette Strahlen in wässerig. Lösg. zersetzt wird. A. Kailan 1212 u. f.

m- bezw. p-Oxy ....: siehe Metaoxy ... bezw. Paraoxy ....

β-Oxyaldehyde: Über die Kondensation von Acetaldol, β-Oxypropionaldehyd, Acetpropionaldol und Propionaldol mit Phloroglucin; siehe Phloroglucin.

1-Oxy-anthrachinon-2-carbonsäure: Bildg. aus 1-Aminoantrachinon-2-carbonsäure bei der Diazotierg. in konz. H_2SO_4-Lösg.; Löslkt.; Farbe; Krystallf.; Schmelzp.; Lösgsfarbe in Alkalien und in konz. H_2SO_4; Zus. R. Scholl 1023.

Oxybenzidin: Darst. u. Überführg. in 3-Oxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure. M. Mudrovčić. 1432; siehe auch Äthoxybenzidin.

***p*-Oxybenzoesäureäthylester:** Angabe seines maßanalyt. bestimmt. Äthoxylgehaltes als Beleganalyse für die Brauchbkt. einer neuen Äthoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 910.

3-Oxybiphenyl-4-carbonsäure-4'-carbonsäuremethylester: Darst. durch Halbverseifg. des Dimethylesters mit methylalkohol. Kali; Löslkt. Krystallf., Farbenreaktion mit $FeCl_3$; Zus.; Kaliumsalz. M. Mudrovčić, 1437 u. 1438.

3-Oxybiphenyl-4-carbonsäuremethylester-4'-carbonsäure: Darst. aus 3-Oxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure bezw. ihrem sauren K-Salz durch Erhitz. mit Jodmethyl im Rohr; Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Ausb., Zus. (K. Drechser); über die Analogie dieser α-Estersäure mit Oxyterephtalsäure; M. Mudrovčić. 1439 u. 1440.

Oxybiphenyldicarbonsäuren: Darst. der 3-Oxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure u. einiger Derivate derselb. M. Mudročić. 1437 u. f.

3-Oxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure: Darst. aus Oxybenzidin u. aus Äthoxybenzidin durch Überführg in die entsprech. Äthersäure, bezw. in den Ätherester u. Entäthylierg. durch Kochen mit HJ event. unter Zusatz von Phenol; Veresterg. mit CH_3OH u. konz. H_2SO_4 zum Dimethylester u. Rückgewinng. daraus; Löslkt., Krystallf., Schmelzp.; Zus.; Krystallwassergehalt; Überführung ins K- u. Ag-Salz u. in die α-Estersäure (= 3-Oxybiphenyl-4-carbonsäuremethylester-4'-carbonsäure). M. Mudrovčić. 1432—1439.

4-Oxybiphenyl-2'2-dicarbonsäure: Darst.; Farbe; Verhalten bei Reiniggs.-versuchen mit Tierkohle, Bleiacetat + H_2S u. Benzaldehyd u. Nachweis, daß durch Umkryst. aus letzterem die Säure farblos erhalt. werd. kann; Schmelzp. M. Mudrovčić. 1440 u. 1441.

3-Oxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredimethylester: Darst. durch Veresterg. d. Säure mit CH_3OH u. konz. H_2SO_4; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Zus.; Nachw., daß dieser Ester mit Benzaldehyd nicht kondensiert werden kann; Acetylierg. zu 3-Acetoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure-dimethylester. M. Mudrovčić. 1434 u. 1435.

— Überführg. durch Halbverseifg. mit methylalkohol. Kali in 3-Oxybiphenyl-4-carbonsäure-4'-carbonsäuremethylester. Derselbe. 1437.

Bis-**2-Oxy-3-carbomethoxynaphtyl-p-tolylmethan:** siehe 1-*p*-Xylyliden-*bis*-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

Oxycolchicin: Darst. durch Oxydat. von Colchicin mit $K_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4; Ausb., Zus.. Farbe. Krystallf., Löslkt., Schmelzp., Farbenreaktionen mit konz. H_2SO_4 u. HNO_3; Nachw., daß bei d. Oxyd. CO_2, Ameisensäure u. Essigsäure als Nebenprodd. entstehen; Einw. von konz. HCl darauf, wobei die Abspaltg. von Essigsäure, sowie das Auftreten einer Farbenreaktion mit $FeCl_3$ beobachtet wurde; Verh. gegen Kalilauge u. gegen Hydroxylamin. S. Zeisel u. A. Friedrich. 1181—1186.

1-Oxycymyl-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von Thymol auf den analog. 1-Chlor-p-xylyl-2, 3-oxynaphtoeester; Ausb., Schmelzp., Löslkt., Farbe, Krystallf., Zus., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1537 u. 1538.

***p*-Oxydiphensäure:** siehe 4-Oxybiphenyl-2, 2'-dicarbonsäure.

Oxyhydrochinoncarbonsäure: Bestimmg. der Menge der in einer bestimmten Zeit beim Kochen mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtung dieser und anderer substit. Benzoesäuren hinsichtlich des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festgkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 372 u. 383.

— Über ihre Struktur. Derselbe. 388.

Oxyisobutyraldehydmethylhydrazon: Wahrscheinl. Bildg. dieses als Nebenprod. bei d. Einw. v. Magnesiumjodmethyl auf Diazoessigester (neben Glyoxylsäureäthylestermethylhydrazon); Spaltung mittels verd. H_2SO_4 E. Zerner. 1613, 1620 u. 1623—1624.

Oxykörper, nicht identifizierte: siehe Körper, nicht identifizierte.

1-*p*-Oxykresyl-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von p-Kresol auf den analog. 1-Chlor (od. 1-Brom)-*p*-xylyl-2, 3-oxynaphtoeester; Ausb., Farbe, Schmelzp., Krystallf., Löslkt., Zus., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1536 u. 1537.

Oxylacton $C_{30}H_{58}O_3$: siehe Lanocerinsäurelacton.

α-Oxylignocerinsäure: Bildg. als Hauptprod. neben der unges. Säure $C_{21}H_{43}CH{=}CHCOOH$ bei der HJ-Abspaltg. aus α-Jodlignocerinsäure durch Kochen mit alkohol. Kali; Schmelzp., Farbe, Krystallf., Zus. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1122.

1-Oxymethylanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Erhitz. von 1-Chloranisyl-2, 3-oxynaphtoemethylester mit CH_3OH; Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Farbenreaktionen, Zus. F. Weishut. 1556.

— Bildg. aus d. entsprech. 1-Hydroxyanisylderivat durch Verätherg. der darin enthalt. OH-Gruppe mit CH_3OH; Umwandlg. in d. 1-Chloranisylester; Bildg. aus d. 1-Anilinoanisylderivat. Derselbe. 1563 u. 1564.

2, 3-Oxynaphtoesäure: Veresterg. mit CH_3OH u. HCl u. mit C_2H_5OH u. HCl zum Methyl-, bezw. Äthylester. M. Rebek. 1520 u. 1521.

2, 3-Oxynaphtoesäureäthylester: Darst. durch Veresterg. der Säure mit C_2H_5OH u. HCl; Schmelzp., Krystallf. (v. Lang). M. Rebek. 1521 u. 1522.

2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester: Über dessen Kondensationsprod. mit Benzaldehyd; siehe 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester.

— Darst. durch Veresterg. der 2, 3-Oxynaphtoesäure mit CH_3OH u. HCl; Ausb., Schmelzp., Zus., Krystallf. (v. Lang). M. Rebek. 1520 u. 1521.

— Über die Kondensation desselb. mit *p*-Toluylaldehyd mittels HCl u. HBr; Derivate d. Kondensationsprod. Derselbe. 1519 u. f.

— Über d. Kondensation desselb. mit Anisaldehyd mittels HCl, bezw. HBr unter Bildg. von 1-Chlor-, bezw. 1-Bromanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3; Derivate dieser Kondensationsprodd. F. Weishut. 1547 u. f.

— Über die Kondensation dieses mit *m*- u. *p*-Nitrobenzaldehyd mittels HCl u. HBr zu 1-*m*-Nitro-, bezw. 1-*p*-Nitro-chlorbenzyl-, bezw. -brombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 u. über die durch Einw. von Wasser, Alkoholen, Phenolen u. Aminen darauf erhalt. Derivate. J. Seib. 1567 u. f.

β-*p*-Oxyphenyläthylmethylamin: Darst. aus Ratanhin durch CO_2-Abspaltg.; Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Reaktion, Zus. (Philippi), Überführg. ins Chlorhydrat u. Chloroplatinat. G. Goldschmiedt. 663.

β-*p*-Oxyphenyläthylmethylaminchlorhydrat: Darst., Löslkt., Krystallf., Schmelzp., Überführg. ins Chloroplatinat. G. Goldschmiedt. 663.

β-*p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure: Nachw., daß Ratanhin die Struktur dieser Säure besitzt. G. Goldschmiedt. 660—664.

— siehe auch Ratanhin.

1-Oxyphenyl-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von Phenol auf 1-Chlor-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3; Schmelzp., Löslkt., Farbe, Krystallf., Zus., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1535 u. 1536.

β-Oxypropionaldehyd: Über dessen Kondensation mit Phloroglucin; siehe Phloroglucin.

1-Oxypropyl-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von Propylalk. auf den analog. 1-Chlor-*p*-xylyl-2, 3-oxy-naphtoeester; Bildg. eines in Äther unlösl. hochschmelz. Prod. hierbei; Schmelzp., Löslkt., Farbe, Krystallf., Zus., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1534 u. 1535.

β-Oxystearinsäure: Bildg. neben 3, 4-Ölsäure bei d. Einw. von alkohol. KOH auf β-Jodstearinsäure; Trennung von dieser; Schmelzp. A. Eckert u. O. Halla. 1818.

1-*p*-Oxytolylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von *p*-Kresol auf 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausb., Farbenreaktionen, Zus. L. Roslav. 1506.

Ozon: Beschreibg. u. Abbildg. eines Apparates zur Herstellg. starker Lösgg. von Ozon (666 u. Tafel nach Seite 692); Ausb. an Ozon bei verschied. Temp. u. Haltbarkeit desselben über konz. H_2SO_4 (668); Prüfung der zur jodometr. Bestimmung des Ozongehaltes von Lösgg. angegeb. Methoden u. Nachw., daß Ozon in neutraler u. in alkal. KJ-Lösg. titrimetr. bestimmt werden kann (671—675); Nachw., daß bei d. Einw. des gelöst. Ozons auf verd. H_2SO_4 nur Sauerstoff entsteht (676 u. 677); Beschrbg. diesbezügl. Versuche u. tabellar. Übersicht der Resultate bei verschied. Säurekonzentrationen (677—685); Ausführg. analoger Versuche in Na_2CO_3-Lösg. (685—687); Ermittlg. der Ordnung der Reaktion u. Aufstellg. einer Differentialgleichg. für den Reaktionsverlauf (688 bis 691); Angabe, daß bei d. Einw. von Ozon auf saure, dagegen nicht auf neutrale Jodkaliumlösg. H_2O_2 entsteht (673). V. Rothmund u A. Burgstaller. 666 u. f.

— siehe auch Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons.

— Nachw., daß dessen direkte jodometr. Bestimmung in saurer Lösg. nicht genaue Resultate liefert u. daß dessen gleichzeit. jodometr. Bestg. neben H_2O_2 in derselb. Lösg. direkt zwar schlechte, auf dem Umwege über Bromkalium aber gut brauchbare Resultate liefert; Feststellg. der Versuchsbedingg. hiefür. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 696 u. f.

— Verwendg. von ozonhaltigem Sauerstoff bei einer statischen Methode zur Bestimmung des Sublimationsdruckes von Stickstoffpentoxyd. F. Russ u. E. Pokorny. 1027 u. f.

— Angabe, daß der Zerfall des Ozons durch N_2O_5 beschleunigt wird, bezw. daß N_2O_5 vor seinem Zerfall durch Ozon auf Kosten des letzeren geschützt werden kann; Reaktionsgleichg. Dieselben. 1053.

— Verwendg. als Doppelbindg. lösendes Mittel bei d. Überführg. der unges. Säure $C_{21}H_{43}CH{=}CHCOOH$ in Isobehensäure. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1124.

P.

Palladium: Verwendg. zur Kondensation von Poloniumdampf. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1607.

Palladiumchlorür: Angabe, daß dieses in verd. wässerig. Lösg. durch Bestreichen mit einer Wasserstoffflamme unter Schwarzfärbg. der Lösg. reduziert wird. J. Donau. 950

Palmitinsäure: Nachw. ihres Vorkommens im Pilze *Armillaria mellea.* Vahl. J. Zellner. 322.

— Tabellar. u. kurvenmäßige Darst. ihrer Mischschmelzpp. mit Lignocerinsäure. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1142.

Palmitinsäure: Abscheidg. aus Arachisöl u. Arachismargarine u. Identifizierg. derselb.; tabellar. u. kurvenmäßige Darstellg. von Mischschmelzpp. dieser mit Arachinsäure. H. Meyer u. R. Beer. 1196 u. f.

— Untersuchg. der Zeitabkühlungskurven des binären Systems Palmitinsre.-Tripalmitin u. des ternären Systems Palmitinsäure-Stearinsäure-Tripalmitin; siehe Tripalmitin.

— Graphische Darst. der Zeitabkühlungskurve des binären Syst. Palmitinsäure-Stearinsäure, das eine äquimolekulare Verbdg. der beid. Komponent. vorstellt, die mit Palmitin-, bezw. Stearinsäure eine ununterbroch. Reihe v. Mischkryst. liefert. R. Kremann u. H. Klein. 1296.

Palmitinsäure-Distearinsäureglycerid: siehe β-Palmitodistearin.

β-Palmitodistearin: Abscheidg. dieses aus dem Hirschtalg (Fett von *Cervus elaphus*); Krystallf., Schmelzp., Zus., Verseifg. u. Ermittlg. der so erhalt. Mengen der freien Säuren. J. Klimont u. E. Meisl. 1490 u. 1491.

Parabromanilin: Diazotierg. u. Kuppelg. des Diazokörp. mit β-Naphtol-8-sulfosäure in Sodalösg. zu einem orangegelb. Farbstoff $C_{16}H_{10}N_2Br[SO_4]Na$ S. Weber. 247.

— Kuppelg. seines Diazotiergsprod. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure in Sodalösg. zu einem Farbst. $C_{16}H_9N_2Br[S_2O_7]Na_2$. Derselbe. 248.

— Kuppelg. mit α_1-Amido-β_1-naphtol-β_3-sulfosäure zu einem Farbst. $C_{16}H_{11}N_3Br[SO_4]Na$. Derselbe. 250.

Parabrombenzolsulfosäureanhydrid: Darst. aus d. Säure mittels Thionylchlorid: Aussehen, Eigsch., Schmelzp., Zus., Löslkt., Verh. geg. Reag. H. Meyer u. K. Schlegl. 571 u. 572.

Parabrombenzoylchlorid: Bildg. neb. Parabrombenzolsulfosäureanhydrid bei d. Einw. von Thionylchlorid auf die freie Säure; Schmelzp. H. Meyer u. K. Schlegl. 572.

Parachloranilin: Diazotierg. u. Kuppelg. des Diazokörpers mit β-Naphtol-8-sulfosre. in Sodalösg. zu einem orangegelb. Farbst. $C_{16}H_{10}N_2Cl[SO_4]Na$. S. Weber. 246.

— Kuppelg. seines Diazotiergsprod. mit α-Naphtol-2, 8-disulfosäure in Sodalösg. zu einem Farbst. $C_{16}H_9N_2Cl[S_2O_7]Na_2$. Derselbe. 248.

2, 5, 1-Paradibrombenzolsulfosäureanhydrid: Darst. durch Einw. v. Thionylchlorid auf d. Säure; Löslkt., Zus., Verh. geg. Reag. u. beim Erhitz., Aussehen. H. Meyer u. K. Schlegl. 572 u. 573.

Paradibrombenzolsulfosäurechlorid: Bildg. neben d. Anhydrid bei d. Einw. v. Thionylchlorid auf d. Säure. H. Meyer u. K. Schlegl. 572.

Paradichlorbenzol: siehe *p*-Dichlorbenzol.

Paraisodextran: Abscheidg. aus d. Alkaliauszug des Pilzes *Polyporus betulinus Fr.*; Aussehen, Eigsch. J. Zellner. 335 u. 336.

Paraldehyd: Verwend. mit Aldehydammoniak z. Darst. v. Collidin. H. Meyer u. F. Staffen. 519.

1-Paranitro-chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Kondensat. von 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester u. *p*-Nitrobenzaldehyd mit HCl; Schmelzp., Ausb. u. ihre Abhängigkt von der Reaktionsdauer. Farbe, Krystallf., Löslkt., Farbenreaktionen. Zus. J. Seib. 1567—1569.

— Darst. u. Eigsch. seiner Umsetzgsprodd. mit Wasser, Methylalkohol, Phenol, *p*-Kresol, Thymol, Anilin, Benzylamin, Piperidin u. Pyridin. Derselbe. 1570—1587.

— Tabell. Angabe der Werte der beim Ersatz von Cl durch OH gemessenen Reaktionsgeschwindgkten. Derselbe. 159.

— siehe auch *p*-Nitro....

Paraoxybenzoesäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit beim Koch. mit Anilin daraus abgespalt. CO_2 u. vergleich. Betrachtg. dieser u. anderer substituiert. Benzoesäuren hinsichtl. des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 369 u. 382.

Paratoluolsulfosäureanhydrid: Bildg. neben d. Chlorid bei d. Einw. v. reinem Thionylchlorid auf d. Säure; Aussehen, Löslkt., Schmelzp. H. Meyer u. K. Schlegl. 573.

Paratoluolsulfosäurechlorid: Angabe, daß bei d. Einw. von reinem Thionylchlorid auf d. Säure dieses neben Anhydrid, bei Verwendg. von gewöhnl. $SOCl_2$ nur dieses entsteht. H. Meyer u. K. Schlegl. 573.

Passivität: Beobachtg. von Passivität des Silbers bei d. Einw. von Stickoxyden. R. Kremann u. F. Noß. 65.

Pelet'sche Farbstoffbestimmungsmethode: siehe Farbstoffbestimmungsmethode, sowie Farbstoffe, Farbflotten u. Seide.

Pentadecylsäure: Bildg. bei d. Oxydat. von 3, 4-Ölsäure mit $KMnO_4$ in alkal. Lösg.; Schmelzp., Mol. Gew., Li-Salz, Methylester. A. Eckert u. O. Halla. 1820.

Pentadecylsäuremethylester: Darst., Schmelzp., Eigsch. A. Eckert u. O. Halla. 1820 u. 1821.

Pentan: Bildg. bei d. Einw. von CH_3MgJ auf tert. Butylbromid u. von Isoamylmagnesiumbromid auf Isoamylbromid in d. Wärme. E. Späth. 1980 u. 1981.

Pentandibrom-2, 4-dimethyl-2, 4: Darst. durch Einw. von rauch. HBr auf das entsprech. 2, 4-Diol in Eisessiglösg.; Farbe, Krystallf., Zus., Einw. von Ag-acetat unter Bildg. des Acetates des Penten-2-ol-4-dimethyl-2, 4 neben dem des Pentandiol-2, 4-dimethyl-2, 4. A. Franke. 1909—1902.

— Einw. von KCN unter Bildg. von Penten-2-ol-4-dimethyl-2, 4. Derselbe. 1913.

Pentandioldimethyl: Nachw., daß dieses weder durch rauch. HCl im Rohr, noch durch PCl_3 bemerkenswert verändert wird. A. Franke. 1901 u. 1902.

Pentandiol-2, 4-dimethyl-2, 4: Darstell. aus Diacetonalkohol durch Einw. v. Magnesiummethyljodid; Ausb., Siedep., Überf. durch Einw. v. rauch. HBr in Eisessiglösg. in das entsprech. 2, 4-Dibromid. A. Franke. 1909 u. 1910.

Pentan-2, 2-methylol: siehe Propan-1, 3-diol-2, 2-propylmethyl.

Penten-2-ol-4-dimethyl-2, 4: Bildg. bei d. Einw. von KCN auf Pentan-2, 4-dibrom-2, 4-dimethyl. A. Franke. 1913.

Pentosen: Über die Phloroglucinreaktion derselben; siehe Phloroglucin.

Pentosurie: Nachw. eines Zuckers vom *d*-Xylosetypus (*d*-Xylose?) im Harn von zwei Pentosuriefällen; Nachw. der Abwesht. von *l*-Arabinose. E. Zerner u. R. Waltuch. 1643 u. f.

Periodische Erscheinungen: Untersuchg. des Temperatureinflusses auf d. Schwinggszahl der period. Stromstärkeändergg. bei d. Elektrolyse von Na_2 S-Lösgg. u. Nachw., daß d. Schwinggszahl mit steig. Temp. zunimmt; Bedingg. zur Beobachtbarkt. der schwingenden Wasserstoffelektrode (nach Coehn) bei einem negativ verlaufenen Versuch d. elektrolyt. Darst. von Zirkonamalgam; Registrierg. der period. Stromstärkeändergg. bei dieser Elektrolyse ohne u. mit Zusatz von Tartrat, bezw. Tartrat u. Zirkonsulfat; Registrierg. ebensolcher an der Kathode bei d. Elektrolyse gemischter Ferri-Nickelsulfatlösgg. u. Nachw., daß diese an die gleichzeit. Anwesht. der beiden Sulfate gebunden erscheinen; R. Kremann. 996 u. f.

Perkin'sche Reaktion: Nachw., daß sowohl d. Konstitution d. verwend. Aldehyds, als auch d. Art des Acetats (das Kation) auf den Verlauf dieser Reaktion bestimmenden Einfluß haben; Ausbb. bei Verwendg. verschied. Alkaliacetate, ferner von Blei-, Mercuri-, Kupfer- u. Bariumacetat; Nachw. daß d. Anwendg. von Anhydrid für d. Gelingen d. Reaktion nicht immer notwendig ist und daß bei Anwendg. starker Kondensantien u. reaktionsfähiger Aldehyde die Säurebildg. auch beim bloßen Erhitzen von Aldehyd u. trockenem Acetat erfolgt. H. Meyer u. R. Beer. 651 u. f.

Permolybdänsäure: Annahme des Auftretens einer solchen als Zwischenglied bei der zu Sulfat führend. Reaktion zwischen H_2O_2 u. S_2O_3'' bei Gegenw. von MoO_3 u. Erörterg. des Mechanismus der diese Reaktion beeinflussenden $H^{\cdot}$-Ionen-Katalyse mit Hilfe der Annahme einer Permolybdänsäurebildg. (H_2MoO_5?). E. Abel u. G. Baum. 510—513 u. E. Abel. 855—859.

Pferdefleisch: Verwendg. als Ausgangsmaterial bei d. Untersuchg. des Karnosingehaltes der Säugetiermuskeln. M. Mauthner. 887 u. f.

Phenakit: Synthese desselb. durch Zusammenschmelzen von Berylliumnitrat mit SiO_2 unter Zusatz von etwas NH_4F als Flußmittel; Krystallf. (Dr. Michel); Opt. Eigsch. (Dr. Michel). C. Doelter. 1096—1098.

Phenanthren: Bildg. bei d. Kupferschmelze des *o*-Jodzimtsäuremethylesters neben 2, 2'-Biphenylendiacrylsäure; Schmelzp., Zus.; Oxydation zu Phenanthrenchinon (197 u. 205); Angabe, daß es bei d. Kupferschmelze des *o*-Jodzimtsäureäthylesters nicht entst. (206); R. Weitzenböck. 197 u. 205—206.

Phenanthrenchinon: Darst. durch Oxydat. eines aus Diphenaldehyd mittels KCN erhaltenen Phenanthrenderivates mit Chromsäure. Farbe; Krystallf.; Schmelzp.; Ausb. R. Weitzenböck. 198, 207 u. 208.

Phenanthrenchinon: Bildg. bei d. Oxydation von 4, 5--6, 7-Dibenz-Δ-1, 4, 6-cycloheptatrien-1-aldehyd mit CrO_3 in Eisessig; Identifizierg. Derselbe. 216.

Phenol: Angabe, daß b. Koch. von Gentisinsäure mit Phenol bedeutend weniger CO_2 abgespalten wird als b. Koch. mit Anilin. F. v. Hemmelmayr. 388.

o- bezw. ***m*-Phenylendithiol:** siehe Dithiobrenzkatechin, bezw. Dithioresorcin.

1-Phenylhydrazinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von Phenylhydrazin auf 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3; Farbe, Löslkt.; Krystallf.; Schmelzp.; Farbenreaktionen; Zus. L. Roslav. 1512—1513.

1-Phenylhydrazino-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw v. Phenylhydrazin auf den analog. 1-Chlor-(od. 1-Brom-)-*p*-xylyl-2, 3-oxynaphtoeester; Löslkt., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1540—1541.

Phenylhydrazon des Diphenyloxyacetaldehyds: siehe Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazon.

— des Benzaldehyds: siehe Benzaldehydphenylhydrazon.

Phenyljodid: siehe Jodbenzol.

Phenyljodidchlorid: Nachw., daß dieses auf Acetessigsäuremethyl- u. -äthylester chlorierend einwirkt und dabei in Phenyljodid übergeht. G. Sachs. 1410—1414.

Phenylmagnesiumbromid: Einw. auf Diazoessigester unter Bildg. von Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazon. E. Zerner. 1613—1614 u. 1624—1626.

— Einw. auf Diazomethan unter Bildg. von Benzaldehydphenylhydrazon. Derselbe. 1634—1635.

— Einw. auf tert. und auf Isobutylbromid, auf γ-Brompentan, Brombenzol, *o*- u. *p*-Methoxybenzylbromid in d. Wärme. E. Späth. 1988—1991, 1998 u. 2007.

Phenylmagnesiumjodid: Einw. auf γ-Jodpentan u. auf *p*-Methoxybenzylbromid in d. Wärme. E. Späth. 1990 u. 2008.

Phenyl-*p*-methoxyphenyl-anisylmethan: Bildg. bei d. Einw. v. $C_6H_5Mg\,J$ auf *p*-Methoxybenzylbromid in d. Wärme: Ausb., Siedep., Zus., Molgew., Struktur. E. Späth. 2008.

Phenylmethylacetaldehyd: Kondensat. mit Formaldehyd durch alkohol. KOH zu Propandiol-1, 3-methylphenyl-2, 2. A. Franke. 1907.

Phenylmethyläthylmethylbromid: Darst.; Einw. auf $CH_3Mg\,Br$ in d. Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. E. Späth. 2010.

γ-Phenylpentan: Bildg. bei d. Einw. v. Phenylmagnesiumbromid u. -jodid auf γ-Brompentan, bezw. γ-Jodpentan; Siedep., Zus., Ausb. E. Späth. 1990 u. 1991.

— Bildg. bei d. Einw. v. $C_2H_5\,MgBr$ auf α-Brom-α-phenylpropan in d. Wärme; Ausb., Siedep. Derselbe. 2010.

Phenylpropylamin: Bildg. bei d. Redukt. von *o*-Chlorphenylpropionsrenitril mit Na in Alkohol; Eigsch., Siedep.; Chlorhydrat u. Schmelzp. d. letzteren. G. Lasch. 1658.

Phlobaphen: Abscheidg. eines phlobaphenartig. Körp. aus d. Pilzgallen von Alpenrosenblättern sowie aus letzteren selbst durch Extraktion m. Alkohol. J. Zellner. 313 u. 314.

— Abscheidg. phlobaphenartig. Substanzen aus den Pilzen *Pholiota squarrosa* Müll. u. *Polyporus betulinus* Fr. durch Extrakt. m. Alkohol; Löslkt.; Farbenreaktionen; Eigsch. Derselbe. 329, 330 u. 334.

Phloroglucin: Kondensat. mit Acetaldol durch verschied. Kondensantien, besond. durch konz. H_2SO_4 zu einem Prod. aus 1 Mol Phloroglucin u. 1 Mol Acetaldol-1 H_2O; Eigsch. u. Acetylierg. dieses Acetaldolkondensates; über d. fortschreit. Anhydrisierg. des Kondensates beim Stehen in d. Reaktionsflüssigkt. u. die damit zusammenhäng. Farbenänderg. desselb. F. Wenzel. 1921—1928.

— Kondensat. mit d. gesätt. Fettaldehyden: Form-, Acet- u. Propionaldehyd, ferner mit β-Oxypropionaldehyd, Acetpropionaldol u. Propionaldol, mit Glykolaldehyd u. mit Glycerinaldehyd durch konz. H_2SO_4; Nachw. der Farblosigkt. der Kondensate u. einer erst nachträglich auftret. mit gleichzeit. Anhydrisierg. vor sich gehend. Verfärbg. derselb.; über die Zus. d. Kondensationsprod. u. die Reaktionsschemen ihrer Bildg.; Eigsch. d. Kondensate. Derselbe. 1929—1940.

— Kondensat. desselb. mit Acroleïn unter Bildg. eines gefärbten, alkaliunlösl. Kondensates; Nachw. der Beständigkt. seiner Farbe u. seiner Zus. beim Stehen in d. Reaktionsflüssigkt. Derselbe. 1941.

— Über dessen Kondensation mit *l*-Arabinose u. *l*-Xylose unter d. Einfl. von Salzsäure; quantit. Bestimmg. d. Reaktionsgeschwdgkt. u. über ihre Abhängigkt. von d. Temp. u. der Konzentrat. d. HCl; beschleunigende Wirkg. von Äthyl- u. Amylalkohol hiebei; spektroskop. Verfolgg. der Unterschiede in der Verfärbg. der Reaktionsflüssigkten; Ermittlg. d. Zusammensetzg. der Kondensationsprodd. der Xylosederivate unter Verwendg. von Dimethylphloroglucin, bzw. Phloroglucinmonomethyläther an Stelle von Phloroglucin. Derselbe. 1942—1952.

— Über dessen Kondensation mit Vanillin. Derselbe. 1952—1955.

Phloroglucincarbonsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt. Zeit. b. Koch. mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituiert. Benzoesäuren hinsichtl. des Einfl. der Art., Zahl u. Stellg. der Substituenten auf d. Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 372 u. 383.

Phloroglucinmonomethyläther: Kondensation desselb. mit *l*-Xylose unter d. Einfl. von konz. HCl. F. Wenzel. 1951.

Pholiota squarrosa Müll.: Qualitat. Analyse dieser Pilzart. J. Zellner. 329—331.

Phosphorpentoxyd: Verwendg. bei d. Darst. von reinem N_2O_5 durch Destill. eines Gemenges von P_2O_5 u. konz. HNO_3 im Ozonstrom. F. Russ u. E. Pokorny. 1053 u. f.

— Über dessen Einw. auf Benzylidenacetoxim; siehe dieses.

Phosphorsäure: Nachw. ihres Vork. unter den wasserlösl. Verseifgsprodd. des aus dem Pilze *Lactarius piperatus* L. gewonnenen Fettes. J. Zellner. 325.

— Über d. Beziehungen zwischen d. Stärke dieser Säure u. ihrer Sorbierbarkt. durch Schafwolle. G. v. Georgievics. 738.

Phosphorwolframsäure: Verwendg. zur Abscheidg. der Karnosinfraktion aus Pferdefleischextrakt. M. Mauthner. 887—888.

Phtalophenon: Angabe, daß dieses bei d. Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf o-Benzoylbenzoesäure nicht krystall. erhalt. wird. A. Ostersetzer. 795—796.

3, 4-Phtaloyl-benzoyl-anthranilsäurelacton: Darst. d. Erhitzg. von 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure mit Nitrobenzol u. Benzoylchlorid; Farbe, Krystallf., Lösl., Verküpbarkt. R. Scholl. 1022.

lin-**Phtaloyloxyanthranol:** Darst. d. Reduktion von Diphtaloylbenzol mit Zinkstaub; Bildg. beim Verküp. desselb. Körp. mit alkal. Hydrosulfit u. Einleiten von Luft in d. Küpe; Sublimierbarkt.; Farbe; Krystallf.; Ausb.; Verh. b. Erh.; Zus.; Löslkt.; Verh. geg. konz. H_2SO_4; Struktur; E. Philippi. 707—708 u. 712—713.

Phtalsäure: Kondensat. mit *p*-Dichlorbenzol mittels $AlCl_3$ zu *o*, *m*-Dichlorbenzoylbenzoesäure. G. Egerer u. H. Meyer. 76, 89 u. 90.

Phtalsäuremonoäthylester: Angabe seines massanalyt. bestimmt. Äthoxylgehaltes als Beleganalyse für d. Brauchbarkt. einer neuen Äthoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 910.

Picolin: Bildg. als Nebenprod. bei d. Darst. von Collidin aus Aldehydammoniak u. Paraldehyd. H. Meyer u. F. Staffen. 519.

Pikrat des Pyrens: siehe Pyrenpikrat.

— eines Hydrierungsproduktes des Pyrens: Farbe; Krystallf. Schmelzp. R. Weitzenböck. 223.

— des Diaminomonooxysäureanhydrids $C_9H_{18}O_2N_2$: Darst.; Aussehen; Löslkt.; Krystallf.; Verh. b. Erh.; Schmelzp.; Zus. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 785.

— des Dithiobrenzcatechins: siehe Dipikrat.

— des 2-Benzylamino-2, 4-dimethylpentan-4-ol-1-säurelaktons; Darst., Zus., Krystallf., Schmelzp. M. Kohn. 1736.

Pikrinsäure: Verwendg. ihrer Lösg. zur Bestimmg. des Reinheitsgrades von Krystallviolett durch Titration nach Pelet. H. Salvaterra. 259 u. 260.

Pikrolonsäure: Verwendg. zur quantit. Abscheidg. des Karnosins aus Karnosinfraktionen von Säugetiermuskelextrakten in Form des Na-Salzes eines Karnosindipikrolonates; Trenng. der Pikrolonsäure von den basisch. Substanzen der Karnosinfraktion. M. Mauthner. 893—896

Pilze: Über die Chemie der höheren Pilze, speziell die chem. Untersuchg. der durch *Exobasidium Vaccinii* Woron auf *Rhododendron ferrugineum* L. erzeugten Pilzgallen u. Nachw., daß die Unterschiede der Zus. von Gallen und Blättern mehr quantit. als qualit. Natur sind. J. Zellner. 311 u. f.

Pilze: Qualitat. Analyse der Pilzarten *Armillaria mellea* Vahl., *Lactarius piperatus* L., *Pholiota squarrosa* Müll. u. *Polyporus betulinus* Fr. Derselbe. 321 u. f.

Pilzgallen: Qualitat. u. quantit. Untersuchg. der durch *Exobasidium Vaccinii* Woron auf den Blättern von *Rhododendron ferrugineum* L. erzeugten Pilzgallen; Nachw., daß charakterist. Pilzstoffe darin nicht vorkommen und daß die Gallen im wesentl. dieselbe stoffl. Zus. haben wie d. Blätter. J. Zellner. 311 u. f.

Pinakolin des Michler'schen Ketons: siehe Pinakolin des Tetramethyldiamidobenzophenons.

— des Tetramethyldiamidobenzophenons: Wahrscheinl. Bildg. bei d. Einw. v. konz. H_2SO_4 auf d. entspr. Pinakon; Farbe; Krystallf.; Schmelzp.; Löslkt.; Zus. u. Nachw., daß d. Körp. 1 Mol. Krystallbenzol enthält. S. Fischl. 346—347.

Pinakon des Tetramethyldiamidobenzophenons: Darst. durch Reduktion des Ketons mit Zn in essigs., schwefels. u. salzs. Lösg., sowie durch elektrolyt. Redukt. in schwefels. Lösg.; Ausb.; Farbe; Verh. am Licht; Krystallf.; Schmelzp.; Farbenreaktion mit konz. H_2SO_4; Zus.; Lösl. (343—346); Einwirkg. von konz. H_2SO_4, wobei ein Pinakolin des Michler'schen Ketons entsteht (346—348); Nachw. seiner Konst. durch Spaltg. mit alkohol. Kali in Tetramethyldiamidodiphenylketon u. -hydrol; Redukt. mit Na-Amalgam in alkohol. Lösg. zum entspr. Hydrol (348—349). S. Fischl. 343 u. f.

1-Piperidinoanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Kochen von 1-Chloranisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 mit Piperidin in Benzollösg.; Farbe; Schmelzp., Löslkt., Krystallf., Ausb., Zus., Farbenreakt. F. Weishut. 1562—1563.

1-Piperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. durch Einw. von Piperidin auf 1-Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester; Schmelzp.. Farbe, Fluoreszenz, Farbenreaktionen, Zus., Überführg. ins Chlorhydrat. L. Roslav. 1511—1512.

1-Piperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-chlorhydrat: Darst. aus d. Ester mit HCl-Gas; Krystallf., Schmelzp., bezw. Zersetzgsp., Beständigkt., Zus. L. Roslav. 1512.

1-Piperidino-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Darst. d. Einw. von Piperidin auf d. analog. 1-Chlor- (od. 1-Brom-)*p*-xylyl-2, 3-oxynaphtoester; Glanz, Farbe, Krystallf., Löslkt., Fluoreszenz, Schmelzp., Zus., Farbenreaktionen, M. Rebek. 1541—1542.

Platin: Verwendg. u. Verhalt. im Skinner-Case'schen elektrolyt. Thermoelement. R. Kremann u. F. Noss. 9 u. ff.

— Verwendg. von Platinfolien zur Bereitg. v. Fällgsschälchen für mikroanalyt. Zwecke; Herstellg. von porenfreien Folien. J. Donau. 554 bis 555.

— Verwendg. zur Kondensation von Poloniumdampf. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1607.

Platinsalze: Angabe, daß Platinsalze in verd. wässerig. Lösg. durch Bestreichen mit einer Wasserstofflamme unter Braunfärbg. der Lösg. reduziert werden. J. Donau. 950.

Platinsalz des β-Nitropyridins: Darst., Farbe, Krystallf., Verh. beim Erhitz., Zus. F. Friedl. 762.

Platinschälchen: Abbildg. u. Angaben über die Bereitg. u. Verwendg. solcher für mikroanalyt. Fällgsanalysen. J. Donau. 554—577.

Polonium: Über eine neue Methode zur Konzentrierg. dieses Elementes, darauf begründet, daß es die Fähigkt., durch tierische Blase oder Pergamentpapier zu diffundieren, nicht besitzt; Verwertbarkt. dieser Eigsch. zur Trenng. des Po von Pb und RaD. F. Paneth. 401 u. 402.

— Nachw., daß seine Zersetzgsspanng. u. die des Radium A sehr naheliegende Werte aufweisen; Erklärg. der oft beobacht. anodischen Abscheidg. dieses Elementes. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1600—1602.

— Angabe der günstigst. Bedingg. für die elektrolyt. Abscheidg. von reinem Po aus Radioblei; Entferng. des Po von den Elektroden durch Destill. u. Kondensation seines Dampfes auf Pt- oder Pd-Blechen. Dieselben. 1605—1608.

Polymorphie: siehe Zinn.

Polyporol: Abscheidg. eines so benannt. hochmolekular. Harzalkohols aus dem Ätherauszug des Pilzes *Polyporus betulinus* Fr.; Ausb., Aussehen; Verh. geg. Reag., Löslkt., Schmelzp., Farbenreakt., Zus. J. Zellner. 333—334.

Polyporus betulinus Fr.: Qualitative Analyse dieser Pilzart. J. Zellner. 331 bis 336.

Potentialsprung: Bestimmg. dieses der einzelnen Elektroden von elektrolyt. Thermoelementen gegen eine Normal-Kalomel-Elektrode. R. Kremann u. F. Noss. 21—26, 48, 49, 56 u. 63.

Propan: Über dessen Bildg. neben CO aus Isobutyraldehyd bei der Bestrahlg. des letzteren mit ultraviolettem Licht. A. Franke u. E. Pollitzer. 803 bis 805.

— Bildg. bei der Einwirkg. von CH_3 Mg J u. von C_2H_5 Mg J auf *n*-Propyljodid. E. Späth. 1978 u. 1979.

Propandibrom-1, 3-äthylmethyl-2, 2: Darst. aus dem entsprech. 1, 3-Diol durch Erhitz. mit PBr_3 im Rohr; Ausb., Eigsch., Siedep., Zus.; Nachw. daß dieses Bromid gegen kochende verd. Sodalösg., sowie gegen ein Gemisch von Ag-Acetat u. Eisessig beständig ist. A. Franke. 1903.

Propan-1, 3-dibrom-2, 2-dimethyl: Darst.; Nachw., daß dieses gegen kochende Sodalösg. sehr beständig ist; Nachw., daß mit Ag-Acetat nur ein Teil des Dibromids umgesetzt wird unter Bildg. des Essigesters des Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diols; Nachw., daß das Dibromid auch gegen KCN sehr beständig ist. A. Franke. 1896—1898.

Propan-1, 3-dibrom-2, 2-methylphenyl: Darst. durch Einwirkg. von PBr_3 auf das entsprech. 1, 3-Diol; Ausb., Eigsch., Siedep., Zus.; Nachw., daß dieses durch kochende Sodalösg. zersetzt wird. A. Franke. 1908—1909.

Propan-1, 3-dibrom-2, 2-methylpropyl: Bildg. bei der Einw. von PBr_3 auf das entsprech. 1, 3-Diol.; Ausb., Eigsch., Siedep., Zus.; Nachw., daß dieses gegen kochende Sodalösg. sehr beständig ist. A. Franke. 1906—1907.

Propan-1, 3-diol-2, 2-äthylmethyl: Darst. aus Methyläthylacetaldehyd u. Formaldehyd durch Kondensat. mit alkohol. Kali; Ausb., Siedep., Krystf., Schmelzp.; Einw. von PBr_3 darauf unter Bildg. von Propandibrom-1, 3-äthylmethyl-2, 2; Einw. von HBr darauf unter Bildg. von Propanol-1-äthylmethyl-2, 2-brom-3. A. Franke. 1902—1903.

Propandiol-1, 3-dimethyl-2, 2: Bildg. seines Essigesters bei der Einw. von Ag-Acetat auf Propandibrom-1, 3-dimethyl-2, 2; Siedep. dieses; Gewinng. des Diols daraus durch Verseifg. mit alkohol. Kali; Siedep., Schmelzp. A. Franke. 1897—1898.

— Einw. von HBr auf dieses unter Bildg. von Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom-3. Derselbe. 1898—1899.

Propandiol-1, 3-methylphenyl-2, 2: Darst. durch Kondensation von Phenylmethylacetaldehyd u. Formaldehyd mittels alkohol. KOH; Ausb., Siedep., Schmelzp., Krystallf., Zus.; Diacetat; Einw. von HBr auf dieses Glykol; Überf. durch Einw. von PBr_3 in Propan-1, 3-dibrom-2, 2-methylphenyl; A. Franke. 1907—1908.

Propan-1, 3-diol-2, 2-propylmethyl: Darst. durch Kondensat. von Methylpropylacetaldehyd u. Formaldehyd durch alkohol. KOH; Ausb., Siedep., Farbe, Krystallf., Zus., Mol. Gew., Identifizierg. durch Überführg. ins Diacetat u. durch Oxydat. mit $KMnO_4$ zu Methylpropylmalonsäure, bzw. Methylpropylessigsäure; Löslkt., Siedep., Schmelsp. des Glykols; Einw. von HBr darauf, wodurch Zersetzg. erfolgt u. von PBr_3 unter Bildg. von Propan 1, 3-dibrom-2, 2-methylpropyl. A. Franke. 1904—1906.

Propanol-1-äthylmethyl-2, 2-brom-3: Bildg. bei der Einw. von HBr auf Propan-1, 3-diol-2, 2-äthylmethyl im Rohr; Ausb., Siedep., Zus., Eigsch., Verh. gegen Sodalösg. A. Franke 1903.

Propanol-1-dimethyl-2, 2: Bildg. bei der Reduktion von Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom-3 mit Na-amalgam; Siedep., Krystallf., Ausb., Mol. Gew.; Oxydation mittels Chromsäure zu Trimethylessigsäure; Reaktionsschema der Synthese dieses Tertiärbutylcarbinols. A. Franke. 1899—1901.

Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom-3: Bildg. bei der Einw. von konz. HBr. auf das Propandiol-1, 3-dimethyl-2, 2; Siedep., Zus., Konstitutionsnachw. durch Redukt. mit Na-amalgam zu Propanol-1-dimethyl-2, 2. A. Franke 1898 bis 1900.

Propionaldehyd: Nachw., daß dieser bei der Bestrahlg. mit ultraviolettem Licht in CO, Äthan und in höher siedende Produkte zerfällt. A. Franke u. E. Pollitzer. 806—808.

— Über dessen Kondensation mit Phloroglucin; siehe Phloroglucin.

Propionaldol: Über dessen Kondensation mit Phloroglucin; siehe Phloroglucin.

Propionsäure: Angabe eines neu berechneten x-Wertes der Boedecker'schen Verteilgsformel für diese Säure. G. v. Georgievics. 737.

n-Propylbenzol: Bildg. bei der Einw. von C_2H_5MgBr. u. von C_2H_5MgJ auf Benzylchlorid u. von C_2H_5MgJ auf Benzyljodid in der Wärme; Siedep. Ausb. E. Späth 1993—1995.

Propylen: Bildg. bei der Einw. von CH_3MgJ u. von C_2H_5MgJ auf *n*-Propyljodid u. von *n*-Propylmagnesiumjodid auf C_2H_5J in der Wärme. Ausb., Identifizierg. E. Späth 1977—1979.

n-Propyljodid: Einw. von CH_3MgJ darauf in der Wärme unter Bildg. von Propylen neben den gesätt. Kohlenwasserst. C_1 bis C_4 (1977—1978); desgl. von C_2H_5MgJ unter Bildg. von Äthylen, Propylen, Äthan u. Propan (1978—1979). E. Späth. 1977—1979.

n-Propylmagnesiumbromid: Einw. auf tert. Amylchlorid (1982) auf sek. Oktylbromid (1985) u. auf p-Methoxybenzylbromid (2003) in der Wärme. Derselbe. 1982, 1985 u. 2003.

Propylmagnesiumchlorid, sekundäres: Einw. auf sek. Oktylbromid in der Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. Derselbe. 1986.

n-Propylmagnesiumjodid: Einw. auf C_2H_5J in der Wärme unter Bildg. von Kohlenwasserstoffen. Derselbe. 1979.

Protokatechusäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmten Zeit beim Kochen mit Anilin daraus abgespaltenen CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einfl. der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 370, 382 u. 383.

— Angabe, daß sich daraus bei der Einw. von konz. HNO_3 neben Oxalsäure Tetranitro-o-benzochinon (?) in geringer Menge bildet u. daß beim Zutropfen von konz. HNO_3 zur wässerigen Lösg. der Säure, saure, stickstoffreie Produkte entstehen. Derselbe. 815—816.

Pseudocumolsulfosäure: Darst. der krystallwasserhaltig. u. der wasserfreien Sre.; Einw. von Thionylchlorid auf letztere. H. Meyer u. K. Schlegl. 566 u. 574.

Pseudocumolsulfosäureamid: Bildg. aus dem Anhydrid mit NH_3; Schmelzp. Dieselben. 575.

Pseudocumolsulfosäureanhydrid: Bildg. neben dem Chlorid bei der Einw. von Thionylchlorid auf die Säure; Aussehen, Löslkt., Überführg. ins Amid; Zus. Dieselben. 574—575.

Pseudocumolsulfosäurechlorid: Bildg. für sich oder neben Anhydrid bei der Einw. von Thionylchlorid auf die Säure; Schmelzp. Dieselben. 575.

Pseudocumolsulfosaures Natrium: Einw. von Thionylchlorid darauf unter Bildg. von Anhydrid und Chlorid. Dieselben. 566 u. 567.

Pseudoester der aromatischen Ketonsäuren: Farbenreaktionen mit konz. H_2SO_4; Unterscheidg. von den isomeren normalen Estern (69 u. 70); Neudarst. u. Eigsch. von Äthylestern dieser Körperklasse (70, 73 u. f.); Umwandlung der ψ-Ester in normale Ester, der Methyl- in Äthylester und umgekehrt (73, 77 u. f.). G. Egerer u. H. Meyer. 69 u. f.

Purin: Vork. eines Körp. der Purinreihe (?) unter den in Wasser u. Äther unlösl. Verseifgsprodukt. des aus dem Pilze *Lactarius piperatus* L. gewonnenen Fettes; Eigsch. J. Zellner. 324—325.

Pyren: Darst. durch Redukt. von synthetisiert. Dioxypyren mittels Zinkstaub bzw. HJ u. P; Farbe, Löslkt., Fluoreszenz, Krystallf., Schmelzp., Zus., Ausb.; Überführg. ins Pikrat u. Wiedergewinng. daraus. R. Weitzenböck. 203—204 u. 221—223.

— Bildg. eines Hydrierungsproduktes (?); Krystallf., Schmelzp., Schmelzp. seines Pikrates. Derselbe. 223.

Pyrenpikrat: Darst. zur Identifizierg. von synthet. Pyren; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zerlegg. mittels NH_3 unter Abscheidg. von Pyren. Derselbe. 220—223.

Pyridin: Umwandlg. in β-Nitropyridin durch Einw. einer Lösg. von KNO_3 in höchstkonz. HNO_3 (760); Angabe, daß auch bei der Einw. solcher HNO_3 ohne KNO_3 geringe Mengen von Nitropyridin entstehen (766). F. Friedl. 760 u. 766.

— Addition von Trinitroanisol unter Bildg. von Methylpyridiniumpikrat. M. Kohn u. F. Grauer. 1753.

Pyridincarbonsäuren: siehe Isocinchomeronsäure.

Pyridinnitrat: Verlauf seiner Nitrierg. durch Einleiten von Salpetersäure, bzw. Stickoxyddämpfen. F. Friedl. 766.

Pyridinsulfat: Verlauf seiner Nitrierg. durch Einleiten von Salpetersäure, bzw. Stickoxyddämpfen. Derselbe. 766.

β-Pyridinsulfosäure: Angabe, daß diese mit Thionylchlorid nicht reagiert. H. Meyer u. K. Schlegl. 577.

Pyrogallolcarbonsäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmten Zeit beim Kochen mit H_2O daraus abgespaltenen CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituierter Benzoesäuren hinsichtlich des Einfl. der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf die Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 367, 371 u. 383.

Pyrogalloltrimethyläther: Angabe seines massanalyt. bestimmten Methoxylgehaltes als Beleganalyse für die Brauchbarkt. einer neuen Methoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 909.

Pyromellitsäureanhydrid: Kondensat. mit Toluol mittels $AlCl_3$, wobei zwei isomere Di-p-toluylbenzoldicarbonsäuren entstehen. E. Philippi. 708 bis 709 u. 713—714.

Q.

Quallen: siehe Rhizostoma Cuvieri.

Quarzquecksilberlampe: Vergleich der Wirksamkt. der von einer solchen ausgesendeten ultravioletten Strahlen mit der von durchdringenden Ra-Strahlen. A. Kailan. 1266.

Quecksilberacetat: Verwendg. bei der Kondensat. von o-Chlorbenzaldehyd nach der Perkin'schen Reaktion u. Vergleich der dadurch erzielten

Ausb. an Chlorzimtsäure mit den bei Verwendg. anderer Acetate erhaltenen Säuremengen. H. Meyer u. R. Beer. 653.

Quecksilberacetat: Angabe, daß dieses die Bildg. von Chlorzimtsäure aus *o*-Chlorbenzaldehyd u. Eisessig nach der Perkin'schen Reaktion im Gegensatze zu anderen Kondensantien nicht bewirken kann. H. Meyer u. R. Beer. 656.

Quelle: siehe auch Eisenquelle.

— Abklingungskurve der induzierten Aktivität der Wasserquelle vom Schreiberhof in Tscherms u. der aus dem Steinbruch in St. Magdalena bei Bozen. M. Bamberger u. K. Krüse. 422 u. 1463.

— Bestimmg. der Radioaktvität der Mineralquellen Tirols. Dieselben. 403 u. f. u. 1449 u. f.

R.

Radioaktinium: Über dessen Verwendbark. als »radioaktiver Indikator« des Thoriums bei d. analyt. Bestimg. sehr gering. Mengg. des letzteren. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1406.

Radioaktivität: Bestimg. der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. M. Bamberger u. K. Krüse. 403 u. f. u. 1449 u. f.

Radioblei: Angabe seines Gehaltes an Radium D. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1402; siehe auch Blei u. Radium D.

— Angabe der günstigsten Bedingungen für d. elektrolyt. Abscheidg. von reinem Polonium aus Radioblei. Dieselben. 1605—1607.

Radioelemente: Verwendg. der Untrennbarkeit mancher Radioelemente von anderen Elementen (vergl. RaD u. Pb) zum qualit. u. quantit. Nachweis außerordentl. gering. Stoffmengen der letzteren; »radioaktive Indikatoren«. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1401 u. f.; siehe auch Indikatoren, radioaktive.

— Über die Gleichheit der Zersetzungsspannung einiger radioaktiver u. anderer Elemente u. über darauf begründete Trennungsmethoden derselb.; Erklärg. der anodischen Abscheidg. von Radioelementen, besonders der plötzlich auftretenden von Thorium B bei sehr edlen Potentialen. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1594 u. f.

Radiothorium: Über dessen Verwendbarkt. als »radioaktiver Indikator« des Thoriums bei d. analyt. Bestimmg. sehr gering. Mengg. des letzteren. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1406.

Radium: Revision seines Atomgew. durch Analyse des $RaBr_2$ u. Bestätig. des früher aus $RaCl_2$ ermittelt. Atomgew. durch gravimetr. Bestimmg. des Verhältn. $RaBr_2$: AgBr u. durch gravimetr.-titrimetr. Best. d. Verh. $RaBr_2$: Ag (283 u. f.) Untersuchg. d. Beeinflußg. der Wägungen durch die Wärmeentwicklg. des Ra u. Ermittlg. einer Korrektur für die dadurch bewirkt. Temp.-Erhöhg. (286—287); experim. u. mathemat. Überprüfg. der At.-Gew.-Best. des Ra von Whytlaw-Gray u. Ramsay u. Nachw. eines konst. Fehlers jener (299—307). O. Hönigschmid. 283 u. f.

Radium A: Nachw., daß d. Zersetzungsspanngg. dieses u. die d. Poloniums sehr nahelieg. Werte aufweisen. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1594 u. f.

Radium B: siehe Indikatoren, radioaktive.

Radium D: Über eine Methode zur Trenng. dieses u. des Bleies von Polonium. F. Paneth. 401 – 402.

— Über mit Radioblei aus Pechblende ausgeführte negativ verlaufene Versuche zur Trennung des RaD von Blei; Nachw., daß weder durch Fällg. des Pb mit Na_2SO_4 oder HF, noch durch Verwandlg. in vierwertiges Pb ($[NH_4]_2PbCl_6$, H_2PbCl_6, PbO_2), noch durch Mitreißversuche ($BaSO_4$, $BaSiF_6$, $BaCl_2$ in Cl-hältiger conc. HCl, Fe-acetat, MnO_2, PbS), noch durch Destillation von $PbCl_2$, noch durch Elektrolyse ($Pb[NO_3]_2$ in H_2O u. $PbCl_2$ im Schmelzfluß), noch durch Diffusion u. Dialyse auch nur eine Verschiebg. des Verhältnisses RaD: Pb beobachtet werden kann; über die Reinigg. (Ra-Befreiung) des zu diesen Versuchen verwendeten Radiobleies. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1393 u. f.

— Verwendg. als »radioaktiver Indikator« des Bleies bei dem qualit. u. quantit. Nachw. außerordentl. gering. Mengg. desselb.; Bestimmg. mit dessen Hilfe der Löslkt. von $PbCrO_4$ in H_2O u. von PbS in reinem u. in mit H_2S gesättigt. Wasser; Angabe des Gehaltes des Radiobleies aus Pechblende an RaD u. der quantit. feststellb. Menge des letzteren. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1401—1406; siehe auch Blei.

— Nachw., daß die Zersetzungsspannung dieses mit der von Thorium B u. Blei zusammenfällt. Dieselben, 1594 u. f.

Radium E: Über dessen Verwendbarkeit als »radioaktiver Indikator« des Wismuts bei der analyt. Bestimmg. sehr gering. Mengg. des letzteren. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1406.

— Nachw., daß die Zersetzungsspanng. dieses mit der von Thorium C_1 u. Wismut zusammenfällt u. daß die elektrochem. Ausscheidg. des RaE u. ThC_1 durch Bi zurückgedrängt wird; Dieselben, 1594 u. f.

Radiumbromid: Angabe, daß dies ebenso beständ. ist, wie $RaCl_2$ (283); Darst. aus reinstem Chlorid durch mehrmal. Abdampf. mit reinster, synthet. HBr u. 30maliges Umkrystall. des so erhalt. Prod. (289—292); Bestimmg. der Temperaturerhöhg., die durch 1 *g* $RaBr_2$ im Wägegläschen bewirkt wird u. ihres Einflusses auf die Wägungsresultate (287). O. Hönigschmid. 283 u. f.

— Nachw., daß das von Hönigschmid zum Zwecke der At.-Gew.-Bestg. analysierte $RaBr_2$ nicht mehr als 0·002% Barium enthalten konnte. E. Haschek u. O. Hönigschmid. 351—356.

Radiumchlorid: Angabe, daß das seinerzeit zur At.-Gew.-Bestimg. des Ra verwend. $RaCl_2$ praktisch frei von Ba war. O. Hönigschmid. (284—285).

— Nachw., daß der Ba-Gehalt des von Hönigschmid zur At.-Gew.-Bestg. des Ra verwend. $RaCl_2$ u. somit auch der Wiener Radiumetalons nicht mehr als 0·004% betrag. kann. E. Haschek u. O. Hönigschmid. 351—356.

Radiumemanation: Bestimmg. ihrer Löslkt. in H_2O zwischen 0—90° C u. Nachw., daß diese mit steig. Temp. abnimmt u. daß d. Temp. größter Löslkt. zugleich auch die größter Löslichkeitsänderg. vorstellt; Angabe des Temperaturkoeffizienten u. der prozentischen Änderg. der Löslkt. der Ra-Emanation; Angabe, daß die Chr. Bohr'sche Beziehg. $\alpha(T-n)=K$ von Ra-Emanation für 0—75° C sehr genau erfüllt wird. M. Kofler. 389 u. f.

Radiumnitrat: Darst. u. Überführung ins Bromid. O. Hönigschmid. 290.

Radiumsalze: Angabe, daß d. Temp., bei der solche getrocknet werden auf die Beständigkt. bezw. Veränderlichkt. ihrer Farbe von Einfluß ist. O. Hönigschmid. 289.

Radiumstandard: Aus der Analogie der Darst. des von Hönigschmid zur At.-Gew.-Bestg. verwend. $RaCl_2$ u. des international. Standardpräp. in Paris wird geschlossen, daß sein event. Ba-Gehalt höchstens 0·004% betrag. kann. E. Haschek u. O. Hönigschmid. 351—356.

Radiumstrahlen: Einfluß der durchdring. auf sterilis. wässerige Rohrzuckerlösgen. u. Nachw., daß hiebei eine Abnahme des Drehgsvermög. u. Säurebildg. bewirkt wird. A. Kailan. 359—364.

— Ermittlg. der unter d. Einfl. der durchdring. Ra-Strahlen erfolg. Zersetzgsgeschwindgkt. der Jodide von Mg, Ca, Sr u. Ba in neutral. u. saur. Lösgg. u. Vergleich dieser mit der durch ultraviolette Strahlen bewirkt. Zersetzgsgeschwindgkt.; Vergleich der Wirksamkt. dieser beiden Strahlenarten u. Angabe, daß zwar d. Natur der im einen u. im anderen Falle bewirkten Reaktionen die gleiche, das Verhältn. d. beiderseit. Reaktionsgeschwindgkten aber bisweilen sogar d. Größenordng. nach verschied. ist. Derselbe. 1245 u. f.

— Nachw., daß unter d. Einfluß der durchdring. Ra-Strahlen das opt. Drehgsvermög. einer norm. wässerig. Traubenzuckerlösg. keine Änderg. erfährt; ferner, daß in d. Lösg. Säurebildg. erfolgt, daß absoluter Äthylalkohol zu Aldehyd u. Säure oxydiert u. unter gering. H_2O-Abspaltg. zum Teil zersetzt wird, daß Bernsteinsäure- u. Malonsäurelösungen nicht zersetzt werden u. daß $AgNO_3$ zum Teil zu metall. Silber reduziert wird. A. Kailan. 1269 u. f.

Radiumsulfat: Darst. durch Fällg. von $RaBr_2$ mit H_2SO_4 u. Rückverwandlg. des Sulfates über d. Chlorid im Bromid. O. Hönigschmid. 292.

„Ramsay-Fett": siehe Fett.

Ratanhin: Nachw., daß darin eine an N gebund. CH_3-Gruppe enthalt. ist u. daß es die Struktur der β-*p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure besitzt; Zus., Schmelzp., bezw. Zersetzgsp., Überführg in Dijodratanhin u. durch CO_2-Abspaltg. in β-*p*-Oxyphenyläthylmethylamin; Angabe seiner Synonima. G. Goldschmiedt, 660—664.

Reaktionsgeschwindigkeit: Abhängigkt. der Umwandlgsgeschw. aromat. Ketonsäure-ψ-ester in die isomeren normalen Ester vom Molekulargewicht. St. Jaroschy. 5.

Reaktionsgeschwindigkeit: siehe auch Katalyse.

Reibung, innere: Über d. Zusammenhg. zw. dieser von Säurelösgg. u. der Sorbierbarkeit der letzteren durch Schafwolle. G. v. Georgievics. 742 u. f.

Rekrystallisation: Angabe dieser als Ursache des Härterwerdens der elektrolyt. abgeschied. Metalle u. Legiergg. beim Anlassen; Ursachen der Rekrystallisation. R. Kremann, C. Th. Suchy u. R. Maas. 1806.

α-Resorcylsäure: Angabe, daß diese beim Koch. mit H_2O, Anilin oder *p*-Toluidin im Gegensatz zu anderen Oxybenzoesäuren kein CO_2 abspaltet. F. v. Hemmelmayr. 370 u. 382.

— Nachw., daß bei d. Einw. von konz. HNO_3 auf diese bezw. ihre ätherische Lösg. neben Oxalsre. auch Trinitro-α-resorcylsre(?) bezw. Mononitro-α-resorcylsre entsteht; derselbe. 817—818.

— Angabe. daß diese bei d. Nitrierg. in Eisessig ebenfalls Mononitro-α-resorcylsre liefert allerdings in sehr schlechter Ausb.; derselbe. 814.

β-Resorcylsäure: Bestimmg. d. Menge des in einer bestimmt. Zeit beim Koch. mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergl. Betrachtg. dieser u. anderer substituiert. Benzoesäuren hinsichtl. des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf d. Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 371, 382, 383, 384 u. 387.

γ-Resorcylsäure: Bestimmg. d. Menge des in einer bestimmten Zeit b. Koch. mit H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituiert. Benzoesäuren hinsichtl. des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf d. Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 371, 382 u. 384.

— Nitrierg. mit konz. HNO_3 unter Abspaltg. einer OH-Gruppe zu einer Trinitromonooxybenzoesäure; derselbe. 812, 813 u. 818—819.

Reversible Reaktionen: Über d. Einfluß von Temp. u. Konzentration auf die Gleichgewichte $Sn + 2\,CrCl_3 \rightleftarrows SnCl_2 + 2\,CrCl_2$, $CrCl_3 + Cu \rightleftarrows CrCl_2 + CuCl$ u. $Sn + 2\,VCl_3 \rightleftarrows SnCl_2 + 2\,VCl_2$. R. Kremann u. F. Noss. 8—19.

Rhizostoma Cuvieri: Über d. Vork. dieser Qualle, über die von ihr produz. Giftsubstanzen, über d. anorgan. Bestandteile des Medusenkörpers u. über d. blauen Farbstoff der *Rhizostoma*, der »Zoocyanin« genannt wird. R. v. Zeynek. 581 u. f.

Rhododendron ferrugineum L.: Qualitat. u. quantit. Untersuchg. seiner Blätter u. der durch *Exobasidium Vaccinii* Woron. darauf erzeugten Pilzgallen. J. Zellner, 311 u. f.

Rhodotannsäure: Abscheidg. aus den Pilzgallen von Alpenrosenblättern sowie aus letzteren selbst durch Extraktion mit Alkohol. J. Zellner. 314.

Rohrzucker: Nachw., daß in sterilisierten wässerig. Lösgg. durch die durchdring. Radiumstrahlen eine Abnahme des Drehungsvermög. u. Säurebildg. bewirkt wird u. daß insbesondere erstere geringer ist als in nicht sterilis. Lösgg. A. Kailan. 359—364.

— Angabe, daß d. erwähnte Abnahme des opt. Drehvermög. auf Inversion durch $H^{\cdot}$-Ionen der durch d. Ra-Strahlen gebild. Sre. zurückzuführen ist; derselbe. 1269—1270.

Rubidiumacetat: Verwendg. bei d. Kondensation. von o-Chlorbenzaldehyd nach der Perkin'schen Reakt. u. vergleich der dadurch erzielt. Ausb. an *o*-Chlorzimtsäure mit den bei Verwendg. anderer Acetate erhalt. Säuremengen. H. Meyer u. R. Beer. 653 u. 656.

— Darst. aus Rubidiumcarbonat. Reinheitsgrad desselb.; Bestimmg., sowie tabellar. u. kurvenmäßige Darst. der spezif. u. äquival. Leitfhgkt. verschied. konzentrierter Lösgg. dieses Acetates bei verschied. Tempp.; Nachw. eines Minimums u. Maximums hierbei u. daß die Zahlenwerte seiner spezif. u. äquivalent. Leitf. durchwegs höher sind als bei d. gleichkonzentr. Lösgg. d. übrigen Alkaliacetate; Bestimmg. des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkt. dieses Acetates. K. Hopfgartner. 1315 bis 1318 u. 1325.

S.

Salicylaldehyd: Überführg. durch Methylierg. mit KOH u. Dimethylsulfat in o-Methoxybenzaldehyd. E. Späth. 1995—1996.

Salicylsäure: Bestimmg. d. Menge des in einer bestimmt. Zeit b. Koch. mit Anilin daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituiert. Benzoesäuren hinsichtl. des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf d. Festigkt. der Bindg. d. Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 369 u. 382.

— Über d. Beziehg. zw. d. Stärke dieser Sre. und ihrer Sorbierbarkeit durch Schafwolle. G. v. Gorgievics. 738—739.

Salpeterbad: Beschreibg. u. Abbildg. eines solchen zum Gebrauche bei einem Schmelzpktbestimmgsapp. für hohe Tempp. E. Schwinger. 977—978.

Salpetersäure: Herstellung von reinster — für d. genauest. analyt. Methoden, speziell zur Verwendg. bei d. Atomgewichtsbstimmg. d. Radiums. O. Hönigschmid. 288.

— Angabe über die Zersetzgsgeschwindgkt. von Ozon in salpetersaurer Lsg. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 679.

— Angabe eines neu berechnet. x-Wertes der Boedecker'schen Verteilgsformel für diese Sre. G. v. Georgievics. 737.

Salzsäure: Angabe eines neu berechnet. x-Wertes der Boedecker'schen Verteilgsformel für diese Sre. G. v. Georgievics. 737.

α-Sativinsäure: Abscheidg. als Oxydationsprod. der Linolsre. aus dem mit alkal. $KMnO_4$ oxydiert. Gemisch der aus d. Erdnussöl gewonn. ungesätt. Fettsäuren. H. Meyer u. R. Beer. 1207—1208.

Sauerstoff: Angabe einer Methode u. eines App. zur Gewinng. v. reinem Sauerstoff und zu dessen Umwandlg. in Ozon (666—671); über d. Einfluß der Geschwindgkt. des Sauerstoffstromes, seiner Temp. u. seines Feuchtigkeitsgehaltes auf d. Ozonausbeute (667); Nachw.. daß bei d. Einw. von gelöst. Ozon auf verd. H_2SO_4 nur Sauerstoff entst. (676—677); Nachw., daß d. Zersetzgsgeschwindigkt. des Ozons von d. Gehalt seiner Lsg. an Sauerstoff nicht abhängt (683—685). V. Rothmund u. A. Burgstaller. 666 u. f.

Sauerstoff: Nachw., daß d. Luftsauerstoff auf die Geschwindigkt. der durch ultraviolette Strahlen in wässerig. Lösg. erfolgende Zersetzg. einiger organ. zweibas. Sren. keinen merklichen, dagegen auf die von neutralen und sauren Lösungg. einiger Alkali- u. Erdalkalijodide einen nachweisb. verzögernd. Einfluß ausübt. A. Kailan. 1220 u. f.

Säugetiermuskeln: Über die quantit. Bestimmg. ihres Karnosingehaltes u. Nachw., daß neben Karnosin im Fleisch noch eine Modif., bezw. ein Umwandlgsprod. des typischen Karnosins enthalten sein dürfte, dem die Eigsch. CuO zu lösen abgeht. M. Mauthner. 886 u. f.

Säureanhydride: siehe Anhydride.

Säuren: Tabellar. Übersicht über neu berechnete x-Werte der Boedecker'schen Verteilungsformel für einige anorg. und organ. Säuren und Nachw., daß die x-Werte der Säuren ihrer Stärke parallel laufen (737—738); Zusammenhg. zw. d. inneren Reibg. von Säurelösgg. u. ihrer Adsorption durch Schafwolle (742—744); Zusammenhg. zw. dieser u. d. Oberflächenspanng. und der Giftwirkg. der Säurelösgg. auf Bakterien (746—748). G. v. Georgievics. 737 u. f.

— Nachw., daß Säurebildg. in Aldehyden (Önanthol, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd) auch bei Ausschluß von Licht u. Luft in gering. Menge erfolgt. A. Franke u. E. Pollitzer. 800, 803 u. 808.

— Bildg. einer unges. Sre. $C_{21}H_{43}CH{=}CH\,COOH$ bei der Abspaltg. von HJ aus α-Jodlignocerinsre; Schmelzp., Zus., Abbau zur Sre. $C_{22}H_{44}O_2$, die Isobehensäure genannt wird. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1122—1124.

— Beobachtg. einer Säurebildg. neben d. Abnahme des Drehgsvermög. in sterilis. Rohrzuckerlösgg., bewirkt durch durchdring. Radiumstrahlen; Ermittlg. der Bildgsgeschwdigkt. der Säure u. Erklärg. ihres Auftretens. A. Kailan. 359—364.

— Über d. Empfindlichkt. des blauen Farbstoffes von *Crenilabrus pavo* geg. sauer reagier. Flüssigktt. R. v. Zeynek. 537 u. f.

— Über die Einw. von Thionylchlorid auf aromat. Sulfosäuren u. deren Salze, wobei d. Anhydride dieser Säuren meist neben den Säurechloriden entstehen. H. Meyer u. K. Schlegl. 563 u. f.

— Über die Wirkg. von Säuren auf den Blaufarbstoff von *Rhizostoma Cuvieri*. R. v. Zeynek. 613.

— Beobachtg. einer Säurebildg. in sterilisiert. Traubenzuckerlösgg. ohne Abnahme des opt. Drehungsvermög. A. Kailan. 1270—1273.

— nicht identifizierte: Bildg. einer N-haltigen b. Erhitz. von Iminocyandibenzcycloheptadien mit konz. HCl; Farbe; Krystallf.; Zus. R. Weitzenböck. 218.

— — — Abscheidg. solcher aus Pilzgallen von Alpenrosenblättern sowie aus letzteren selbst durch Extrakt. m. Alkohol; quantit. Bestimmg. derselb. J. Zellner. 314 u. 316.

— — — Abscheidg. einer Sre. $C_{18}H_{18}O_4$ (?) bei d. Einw. von Ätzbaryt auf Chlorhydrozimtsäure. G. Lasch. 1659.

Schafwolle: Über ihre Sorptionsfähigkt. für einige anorg. u. organ. Säuren. G. v. Georgievics. 735 u. f.

— Über d. Verteilg. von Ameisensäure, Malonsäure u. Adipinsäure zwischen Wasser u. Wolle bei der Sorption durch letztere. Derselbe. 735 bis 736.

Schleim von *Rhizostoma Cuvieri:* Abscheidg. aus der Qualle; mikroskop. Aussehen u. Reizwirkg. auf d. Haut; chem. Eigsch. u. Verh. geg. Reag.; Charakterisierg. desselb. als echtes Mucin; Einw. von trockenem Schleim auf die Nasenschleimhaut u. von frischem Schleim auf Hanf (-schnüre); Untersuchg. der in ihm enthaltenen Nesselfäden u. Giftsubstanzen. R. v. Zeynek. 583—594.

Schmelzpunkt: Angabe, daß der Schmelzp. der reinen Isocinchomeronsäure höher liegt, als bisher angenommen wurde. H. Meyer u. F. Staffen. 520 u. 522.

— Angabe, daß der von Steyrer u. Seng, M. 17, 630 (1896) angegeb. Schmelzp. d. Glyoxylsäureäthylesterphenylhydrazons (127°) in Beilstein IV, 700, irrtümlich mit 137° referiert wird. E. Zerner. 1622, Anm. 2.

— Berichtigg. des von Ostermayer angegeb. Schmelzp. des Methylpyridiniumpikrates. M. Kohn u. F. Grauer. 1753.

Schmelzpunktbestimmungsapparat: Skizze, Beschreibg. u. Verwendgsmöglchkt. eines solchen für hohe Tempp. E. Schwinger. 977 bis 979.

Schutzkolloide: Verzögernder Einfluß solcher, z. B. von Gelatine u. Agar-Agar auf die zeitl. Hydrolyse von Salzen, bei denen ein Hydrolysenprod. in kolloid. Form auftritt. C. L. Wagner. 112 u. f.

Schwefel: Über dessen analyt. Bestimmg. in aromat. Sulfosäurederivaten. H. Meyer u. K. Schlegel. 568.

Schwefelchlorür: Verwendg. als Chloriergsmittel bei d. Überführung von α, γ-Diacetin in β-Chlorhydrinmono-, bezw. -diacetat. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1073 u. 1077—1079.

Schwefeldichlorid: Angabe, daß dies als Beimengg. des Thionylchlorids den Verlauf d. Einw. v. $SOCl_2$ auf aromat. Sulfosäuren qualit. u. quantit. beeinflußt. H. Meyer u. K. Schlegel. 566.

Schwefelelektrode, schwingende: Nachw., daß d. Schwingungszahl der period. Stromstärkeändergg. bei d. Elektrolyse v. Na_2S-Lösgg. mit steigend. Temp. zunimmt; graph. Darst. der mittels Küsters Hitzdrahtinstrument registriert. Versuchsresultate. R. Kremann. 996—998.

Schwefelsäure: Elektr. Leitvermög. von Mischgg. aus 75% H_2SO_4 + 25% $(NH_4)_2SO_4$ verschied. Konzentration. C. L. Wagner. 111.

— Angabe über d. Beständigkt. von Ozon über konz. H_2SO_4 u. über die Zersetzungsgeschwindigkt. von Ozon in schwefels. Lösg. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 668 u. 677—685.

— Angabe eines neu berechn. x-Wertes der Boedecker'schen Verteilgsformel für diese Sre. G. v. Georgievics. 737.

Schwefelsäure: Nachw., daß bei d. Kondensat. des Acetons zu Mesityloxyd durch H_2SO_4 letztere nicht verbraucht wird und daß sie nicht rein katalytisch, sondern dynamisch unter Hydratbildg. wirkt; Ermittlg. der zeitl. Leitfähigkts.-Zunahme der H_2SO_4 in Aceton sowie d. Leitfähigkt. von H_2SO_4 in Aceton-Wassergemischen; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. d. Versuchsresultate u. Besprechg. derselb. R. Kremann u. H. Hönel. 1469 u. f.

— Über d. Einfluß ihres Zusatzes in wechselnder Menge zu Lösgg. mit konst. Gehalt an $NiSO_4$ u. $FeSO_4$ auf die elektrolyt. Abscheidg. von Eisen-Nickel-Legiergg. aus letzteren; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. d. Versuchsresultate. R. Kremann, C. Th. Suchy u. R. Maas. 1779—1780.

Schwefelsesquioxyd: Über d. Einw. einer Lösg. v. Schwefel in rauchend. H_2SO_4 auf Nitrobenzol; siehe Nitrobenzol.

Schwingende Elektroden: siehe: Periodische Erscheinungen; Schwefelelektrode, schwingende; Wasserstoffelektrode, schwingende.

Seide: Vergleichende Untersuchg. der quantit. Farbstoffbestimmungsmethoden von Knecht u. Pelet, angewendet auf gefärbte Seide, und Feststellg., daß sich zur direkten Titration der letzteren nur d. Knechtsche Methode eignet; Nachw., daß d. Affinität d. Farbstoffe zur Seide mit zunehm. Zahl d. Sulfoxylgruppen abnimmt. H. Salvaterra. 268 u. f.

Siedepunkt: An einer Anzahl v. Glycerinestern wird d. Gültigkt. der allgem. Regel, daß d. Annäherg. gleicher Gruppen den Siedep. (im Vakuum) herunterdrückt, aufgezeigt. R. Wegscheider u. F. Zmerzlikar. 1065 u. f.

Silber: Verwendg. u. Verhalt. im elektrolyt. Thermoelement $Ag|Cr(NO_3)_3|$ Kohle; Auflösgsfähigkt. in Chrominitrat u. ihre Abhängigkt. von d. Temp.; Passivitätszustand desselb., bewirkt durch Stickoxyde. R. Kremann u. F. Noss. 61—65.

— Herstellg. v. reinst. Metall für Atomgewichtsbestimmgg. aus gereinigt. $AgNO_3$ durch Redukt. mit Ammoniumformiat. O. Hönigschmid. 288.

— Abscheidg. von metall. Ag aus $\frac{n}{4}AgNO_3$-Lösg. unter dem Einfluß der durchdringend. Ra-Strahlen; Reaktionsdauer, Temp. u. Ausbeute. A Kailan. 1287—1288.

Silberacetat: Löslkt. in Essigsre.; Bestimmg. u. tabellar. Darst. der spezif. u. äquival. Leitfähigkt. verschied. konzentrierter Lösgg. dieses Acetates bei verschied. Tempp. u. Nachw., daß hier d. Äquivalentleitfähigkt. mit steigend. Verdünng. zunimmt und daß d. Zahlenwerte hier kleiner sind als d. analog. Werte ähnlich konzentrierter Lösgg. der in die Nebengruppe dieser Familie d. period. Syst. gehörenden Alkaliacetate. K. Hopfgartner. 1319 u. 1321.

Silbernitrat: Angabe, daß dieses in verd. wässerig. Lösg. durch Bestreichen mit einer Wasserstoffflamme unter Gelbfärbg. der Lösg. reduziert wird. J. Donau. 950.

— Einw. v. durchdringend. Ra-Strahlen auf verd. $AgNO_3$-Lösg. unter Abscheidg. von metall. Ag.; Menge des letzteren; spez. Gew. einer $\frac{n}{4}AgNO_3$-Lösg. A. Kailan. 1287—1288.

Silber[doppel]salz des β-Nitropyridins: Darst., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. F. Friedl. 763.

Silbersalz der 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure: Darst. aus d. Ammoniumsalz der Sre. u. $AgNO_3$; Zus. R. Scholl. 1021.

— der 3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4,4'-dicarbonsäure: Darst. aus dem K-salz mit $AgNO_3$; Eigsch., Krystallf., Zus. M. Mudrovčić. 1422.

— der 3-Oxybiphenyl-4,4'-dicarbonsäure: Darst., Aussehen, Zus. Derselbe. 1437.

— der *p*-Xylyl-2-oxynaphtoesäure-3: Darst., Farbe, Verh. am Licht, Zersetzgspkt., Zus. M. Rebek 1545.

— der Trimethylessigsäure: Darst. für Identifizierungszwecke aus d. Sre. u. Ag_2CO_3; Krystallf., Zus. A. Franke. 1900.

— der Methylpropylessigsäure: Darst. aus d. Sre. + Ag_2O; Zus. Derselbe. 1905.

Siliciumdioxyd: Verwendg. zur Synthese von Silikaten. C. Doelter 1097 u. f.

Silikate: Über synthetische Versuche an Silikaten. C. Doelter. 1095 u. f.

Skinner-Case'sches elektrolytisches Thermoelement: siehe Thermoelement.

Sorption: Angabe, daß das x der Boedecker'schen Verteilungsformel einen charakterist. Ausdruck des Sorptionsvorgang. darstellt; tabellar. Darst. v. Sorptionsversuchen mit Ameisen-, Malon- u. Adipinsäure; Unterschied der Bezeichngg. »Adsorptionsreihe« u. »Sorptionsreihe«; Nachw daß d. Vorgang der Sorption (= Lösung + Adsorption) durch zwei Hauptfaktoren: Stärke der Säuren u. innere Reibg. ihrer Lösg. qualit. u. quantit. geregelt wird; Beschreibg. u. graphische Darstellg. des Sorptionsvorg. u. seines Überganges zur chem. Reaktion; G. v. Georgievics, 735—746.

— Angabe der Gründe, die gegen eine chemische, aber für eine physikal. Auffassg. des Sorptionsvorg. sprechen; Definition des Vorg. der Sorption u. Unterscheidg. von dem d. Adsorption; graphische Darst. des Verlaufes einer Sorption zum Unterschied von dem eines chem Vorganges. Derselbe. 751 u. f.

Sorptionshemmung: Über d. Auftret. dieser Erscheing. beim Sorptionsvorg. als Ursache der Adsorption; Nachw., daß sie eine Funktion des x der Boedecker'schen Formel vorstellt. G. v. Georgievics. 739, 740, 753 u. 757.

Spektrophotometer, Hüfner'sches: siehe Hüfner'sches Spektrophotometer.

Spezifische Leitfähigkeit: siehe Leitfähigkeit.

Sphärolithe: Über d. Auftreten sphärolithischer Struktur in elektrolyt. erzeugt. Nickelstahl. R. Kremann, C. Th. Suchy u. R. Maas. 1790.

Stärke: Vorkommen im wässerig. Extrakt der Pilzgallen von Alpenrosenblättern. J. Zellner. 315.

Stearinsäure: Nachw. ihres freien Vork. im Pilze *Lactarius piperatus* L., wo sie d. Hauptmenge des in ihm enthalt. Fettes bildet; Nachw., daß d. sog. Lactarsre. die Stearinsre. vorstellt; Identifizierg., Schmelzp., Säurezahl; Überführg. ins Mg-Salz u. Analyse d. letzteren. J. Zellner. 325—327.

— Tabellar. u. kurvenmäßige Darst. ihrer Mischschmelzp. mit Lignocerinsre. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1141.

— Nachw., daß diese im Arachisöl entgeg. den Angab. von Hehner u. Mitchell nicht vorkommt und daß d. Methode dieser zur Bestimmg. von Stearinsre. in Fetten nicht geeignet ist; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. der Mischschmelzpp. dieser Sre. mit Arachinsre. H. Meyer u. R. Beer. 1197 u. f.

— Untersuchg. der Zeitabkühlungskurve des binär. Systems Stearinsre.-Tripalmitin; siehe Tripalmitin.

— Graphische Darst. der Zeitabkühlungskurve d. binären Systems Stearinsre.-Palmitinsre.; siehe Palmitinsäure.

— Über schwefelhaltige Derivate derselb., besond. über Merkaptanostearinsre. u. über Disulfiddistearinsre. A. Eckert u. O. Halla. 1811—1813.

Stearinsaures Magnesium: siehe Magnesiumstearat.

Stickoxyde: Beobachtg. eines durch Stickoxyd bewirkt. Passivitätszustandes des Silbers. R. Kremann u. F. Noss. 65.

Stickoxydul: Nachw., daß dieses auf Magnesiumjodmethyl in äther. Lösg. weder in d. Kälte noch in d. Wärme einwirkt u. daß es mit Diazomethan u. Diazoessigester strukturell in keinem Zusammenhang steht. E. Zerner. 1611—1612 u. 1619.

Stickstoff: Erörterg. d. Annahme eines einwert. N-Atomes in d. Diazoverbdgen d. Fettreihe. E. Zerner. 1618 u. 1636—1637.

— Über dessen Einw. auf die alkal. Erdmetalle u. auf deren Hydride. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1685 u. f.

— Angabe einer neuen Methode zur Bestimmg. des N nach Kjeldahl in aromat. Nitroverbdgg. durch Redukt. der NO_2-Gruppe mittels Schwefelsesquioxyd. Beleganalysen. A. Eckert. 1963—1964.

Stickstoffpentoxyd: Messung, sowie tabell. u. kurvenmäßige Darst. der Sublimationsdrucke von N_2O_5; Beschreibg. einer zur Bestimmg. der letzteren für das Temp.-Gebiet 0° u. + 17·5° C angew. statisch. Methode u. der für — 80° bis 10·5° C angew. Durchströmungsmethode; Nachw., daß die so gemess. Sublimationsdrucke sich durch Nernst's Dampf-

druckformel darstellen lassen. Aus d. hoh. Wert der »chemischen Konstante« wird geschlossen, daß N_2O_5 sich in fest. Zust. wahrscheinl. polymerisiert; Bestimmung der mittleren spezif. Wärme des N_2O_5 zwischen — 80° u. + 5° C. F. Russ u. E. Pokorny. 1027 u. f.

— Angabe einer Methode zur Darst. von reinem N_2O_5 durch Destill. eines Gemeng. von P_2O_5 u. stärkst. HNO_3 im Ozonstrom, Leiten der Dämpfe über P_2O_5 u. Kondensation derselb. in einer durch feste CO_2 gekühlt. Vorlage. Beschreibg. u. Skizze des hierfür verwend. App., Versuchsdauer, Ausb., Aussehen, Adhäsionsvermögen; Nachw. seiner Reinheit (1053—1057); Besprchg. der Literaturangaben zur Darst. von N_2O_5 (1051—1052); Angabe, daß N_2O_5 vor seinem Zerfall durch Ozon auf Kosten des letzteren geschützt werden kann, bezw. daß d. Zerfall des Ozons durch N_2O_5 beschleunigt wird (1053); desgl. durch Licht (1057, Anm. 1); Nachw., daß die in d. Literatur angeführt. Schmelzpp. nicht d. rein. Verbdg. N_2O_5, sondern N_2O_4, bezw. HNO_3 enthaltenden Mischkörpp. zukommen u. daß von einem definiert. Schmelzp. u. von einem definiert. Siedep. des N_2O_5 nicht gesprochen werd. kann u. endlich, daß reines N_2O_5 bei Athmosphärdruck in flüss. Phase nicht existiert, da dessen Sublimationsdruck 1 Atm. erreicht, noch bevor Schmelzen eintritt (1057—1059). F. Russ u. E. Pokorny. 1051 u. f.

Stromstärke: Über period. Ändergg. derselb. bei der Elektrolyse; siehe Periodische Erscheinungen u. Schwingende Elektroden.

Strontium: Erwähng. einer durch Sr-Ionen bewirkt. katalyt. Beschleunigg. der in saur. Lösg. zu Tetrathionat führend. Reaktion zw. H_2O_2 u. Thiosulfat. E. Abel. 191.

— Über d. Luminiszenzvermög. von Sr-Präparaten, welche Bi oder Mn enthalt. beim Erhitz. mit einer Wasserstoffflamme. J. Donau. 952.

— Darst. d. rein. Metalles nach Guntz u. Galliot durch Erhitz. von SrO mit Aluminiumgries u. Destill. im Vakuum. Ausb., Eigsch., (1697—1698); Überführg. ins Nitrid (1698—1699) u. ins Hydrid (1702) durch unmittelb. Vereinigg. d. Elemente in d. Hitze. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1697 u. f.

Strontiumhydrid: Darst. durch Überleit. von H über erhitzt. Sr-Metall; Eigsch., Nachw., daß es im Gegens. zu einer Angabe Gautiers H nicht im Überschuß aufnehmen kann; Einw. von N darauf unter Bildg. v. Imid., v. $Sr_3N_2H_4$ u. Nitrid in wechselnden Mengen je nach der Temp.; Angabe, daß hierbei niemals NH_3 entsteht. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1702—1705.

Strontiumjodid: Ermittlg. der Mengen dieses, die in einem gemess. Zeitabschnitt durch ultraviolette Strahlen, bezw. durchdring. Ra-Strahlen in neutral. u. salzs. Lösg. zersetzt werden u. Bestimmg. des Verhältn. zw. d. Zersetzgsgeschwdgkt. u. d. Wasserstoffionen-, bezw. Salzkonzentration; Verzögernder Einfl. des Luftsauerstoffes auf d. Zersetzg. A. Kailan. 1231 u. f. u. 1249 u. f.

Strontiumjodid. Angabe, daß sich dieses bei d. Zersetzg. durch ultraviolette Strahlen u. unter d. Einfl. von durchdringend. Ra-Strahlen von den übrigen Erdalkalijodiden abweichend verhält. A. Kailan. 1262 u. f.

Strontiumnitrid: Darst. durch Erhitz. von metall. Sr. in einer N-Atmosph.; Bedingg. für günst. Ausb. an reinen Prod., Eig., Zus. u. Reinheitsgrad (1698—1700). Einw. von H darauf unter Bildg. von $Sr_3N_2H_4$ (1700—1701). Umwandlg. durch Behandlg. mit einem Gemenge von H und N in ein an Imid reiches Prod. (1704). F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1698 u. f.

Sublimation: Messungen, sowie tabellar. u. kurvenmäßige Darst. der Sublimationsdrucke von N_2O_5 bei verchied. Tempp. F. Russ u. E. Pokorny. 1027 u. f.

Sulfation: Über seine Bildgsmöglichkeit aus d. Tetrathionation durch Jodlösg. E. Abel u. G. Baum. 439 u. 440.

— Einfluß der Gegenw. von SO_4''-Ionen auf d. Verlauf der zeitl. Hydrolyse von Salzen schwerlösl. Metallbasen. C. L. Wagner. 129 u. f. u. 934 u. f.

— Über eine Methode zum Nachw. kleiner Mengen dieses Ions. Derselbe. 159.

Sulfosäuren: Einw. von Thionylchlorid auf aromat. Sulfosäuren u. deren Salze, wobei d. Anhydride dieser Säuren meist neben den Säurechloriden entstehen (563—564). Angabe, daß beim Erhitz. dieser mit Thionylchlorid unter Druck der Sulforest gegen Cl ausgetauscht wird (565, Anm. 5); über d. analyt. Bestimmg. des S u. der Halogene in aromat. Sulfosäurederivaten (568—569). H. Meyer u. K. Schlegl. 563 u. f.

Sulfostearinsäure: Bildg. (?) bei d. Oxydation von Merkaptanostearinsäure mit $KMnO_4$; K-Salz. A. Eckert u. O Halla. 1813.

Surinamin: Angabe, daß dieses identisch ist mit Ratanhin u. die Zus. der β-*p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure besitzt. G. Goldschmiedt. 664.

T.

Temperatur: Über ihren Einfluß auf einige temperaturvariabel reversible Reaktionen, die als Grundlage elektrolyt. Thermoelemente dienen können u. auf die EMK der letzteren. R. Kremann u. F. Noss. 9 u. f.

— Ihr Einfluß auf das Gleichgewicht $CrCl_3$ (grün) ⇆ $CrCl_3$ (violett). Dieselben. 14—17.

— Untersuchg. der Beeinflussg. der Wägungg. von $RaBr_2$ durch die infolge der Wärmeentwicklg. des Ra bewirkte Temperaturerhöhg. u. Berechng. einer Korrektur hierfür. O. Hönigschmid. 286 bis 287.

— Über die Abhängigkeit der Löslkt. der Ra-Emanation in Wasser von der Temp. M. Kofler. 389 u. f.

— Einfl. derselb. auf d. Phänomen d. schwingenden Schwefelelektrode; Registrierung der Resultate bei einer Na_2S-Elektrolyse u. Nachw., daß d. Schwingungszahl der periodischen Stromstärkeändergg. mit steigend. Temp. zunimmt. R. Kremann. 996—998.

— Über d. Inaktivierg. eines nicht kolloiden anorgan. Katalysators durch Temperatursteigerg.; Untersuchg. des Inaktivierungsvorganges; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. d. Versuchsergebnisse. E. Abel. 1349 u. f.; siehe auch Katalyse.

— Beisp. für d. Abhängigkeit der Lösgsfarbe eines Stoffes (1-Chloranisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 in Benzol + Ag_2SO_4) von d. Temp. F. Weishut. 1550.

Temperaturkoeffizient: Tabellar. Angabe der Werte desselb. für d. Leitfähigkt. von Rb- u. Ba-Acetatlösgg. in Essigsre. K. Hopfgartner. 1323—1325.

Terephtalylchlorid: Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch dieses mit Naphthalin unter Bildg. von *p*-Di-α-naphtoylbenzol. Chr. Seer u. O. Dischendorfer. 1497.

Terpen: Abscheidg. eines solchen aus Pilzgallen von Alpenrosenblättern durch Extrakt. m. Petroläther u. Äther. J. Zellner. 312 u. 313.

Tertiärbutylcarbinol: siehe Propanol-1-dimethyl-2, 2.

α-Tertiärbutylnaphtalin: Bildg. bei d. Einw. von α-Naphtylmagnesiumbromid auf tert. Butylbromid in d. Wärme. Siedep., Zus., Ausb. E. Späth. 2013 u. 2014.

***s*-Tetraäthyläthan:** Bildg. bei d. Einw. von Diäthylcarbinolmagnesiumbromid bezw. -jodid auf Diäthylcarbinolbromid, bezw. *p*-Methoxybenzylbromid in d. Wärme. Ausb., Siedep. E. Späth. 1982 u. 2007.

Tetraäthylester der Asparagindicarbonsäure: siehe Asparagindicarbonsäuretetraäthylester.

Tetrachromoxydheptaammoniaktrinitrat: Darst., Eigsch., Struktur, Zus., Verh. an trockener Luft, in Wasser u. in Alkohol.; Verh. geg. $AgNO_3$. M. Z. Jowitschitsch. 229, 335—338.

Tetrachromoxydhexaammoniakdichlorid: Darst., Eigsch., Zus., Struktur, Verh. geg. $AgNO_3$. Nachw., daß mit der Zeit NH_3 abgespalt. u. an dessen Stelle aus der Luft CO_2 aufgenomm. wird. M. Z. Jowitschitsch. 229, 238—241.

Tetrachromoxydhexaammoniakdisulfat: Darst., Eig., Struktur, Zus.; Bildg. hydrolyt. Produkte; Beständigkt. in Alkohol u. an der Luft. M. Z. Jowitschitsch. 229, 233—235.

Tetrakosansäure: Vorgang ihrer Synthese aus Dokosyljodid mittels Na-Malonester (1131); Ausführg. d. Synthese über die Dokosylmalonsre. Reinigg. der Sre. durch Umwandlg. ins Li-Salz u. Wiederabscheidg. daraus; Schmelzp., Mol. Gew., Aussehen, Krystallf., Ausb. (1133—1134). Überführg. in d. Methylester (1135), ins Lithiumsalz (1137), in α-Bromtetrakosansre. (1237) u. ihren Methylester (1138) u. Nachw., daß d. Eigensch. der freien Sre. u. die ihrer Derivate, von denen

d. Lignocerinsre. u. ihrer Derivate verschied., die beiden Srn. somit nicht identisch sind; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. ihrer Mischgsschmelzpp. (1136 u. 1137); H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1131 u. f.

Tetrakosansäuremethylester: Aussehen, Krystallf., Schmelzp., Zus.; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. der Mischgsschmelzpp. dieses u. des Lignocerinsremethylesters. H. Meyer. L. Brod u. W. Soyka. 1135 u. 1136.

Tetrakosansaures Lithium: Schmelzp. H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka. 1137.

3, 4, 3', 4'-Tetramethoxy-1, 1'-biphenyl: Darst. durch Erhitz. von 4-Jodveratrol mit Kupferpulver; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus., Verh. gegen konz. H_2SO_4; Verhalt. b. Zusammenbacken mit Phtalsäureanhydrid u. $AlCl_3$. Chr. Seer u. E. Karl. 635—638 u. 647—648.

3, 4, 3', 4'-Tetramethoxy-1, 1'-dianthrachinonyl: Darst. durch Erhitz. v. 4-Jodalizarindimethyläther mit Kupferpulver im CO_2-Strom; Ausb., Farbe. Krystallf., Schmelzp., Zus., Löslkt. Farbenreaktionen u. Verh. gegen Reagentien; Überführg. mittels $AlCl_3$ in 4, 4'-Dioxy-3, 3'-dimethoxy-1, 1'-dianthrachinonyl. Chr. Seer u. E. Karl. 633 u. 642—643.

3, 4, 3', 4'-Tetramethoxy-*meso*-benzdianthron: Bildg. bei d. Einw. von Kupferpulver u. konz. H_2SO_4 auf 3, 4, 3', 4'-Tetramethoxy-1, 1'-dianthrachinonyl. Chr. Seer u. E. Karl. 633, 634 u. 643.

Tetramethylacetal des 2, 2'-Biphenylendiacetaldehyds: siehe 2, 2'-Biphenylendiacetaldehydtetramethylacetal.

Tetramethylammoniumpikrat: Darst. aus Trinitroanisol u. Trimethylamin; Zus.; Zersetzgsp. M. Kohn u. F. Grauer. 1752.

Tetramethyldiamidobenzhydrol: Überführg. durch Erhitz. m. verd. Mineralsäuren in Hexamethyltriamidotriphenylmethan (337—338); Nachw., daß aus d. Hydrol beim Erwärmen mit überschüss. konz. H_2SO_4 zunächst Michlers Keton u. durch Kondensation dieses mit unverändertem Hydrol eine Leukobase der Triphenylmethanreihe entsteht (338—343); Darst. seines Anhydrides, Krystallf., Schmelzp., Verh. gegen Essigsäure (340); Kondensat. mit Benzophenon bei Gegenw. von konz. H_2SO_4 zu einer Leukobase (342, Anm. 1.). S. Fischl. 337 u. f.

Tetramethyldiamidobenzophenon: Bildg. aus Tetramethyldiamidobenzhydrol beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4; Ausb., Farbe, Glanz, Krystallf., Schmelzp.; Kondensat. mit Hydrol zu einer Leukobase der Triphenylmethanreihe. S. Fischl. 338 u. f.

— Darst. seines Pinakons durch Redukt. mit Zink in schwefls. u. salzs. Lösg. sowie durch elektrolyt. Redukt. Derselbe. 343—345.

Tetramethylmethan: Bildg. bei d. Einw. v. CH_3MgJ auf tert. Butylbromid in d. Wärme. E. Späth. 1981.

Tetramid der Asparagindicarbonsäure: siehe Asparagindicarbonsäuretetramid.

Tetranitro-*o*-benzochinon: Bildg. (?) in sehr gering. Menge neben Oxalsre. bei d. Einw. v. konz. HNO_3 auf Protokatechusre. für sich od. in Eisessiglösg.; Farbe, Verh. b. Erhitz., Löslkt., Eigsch., Zus. (Dr. Lieb, bezw. Dr. Edlbacher). F. v. Hemmelmayr. 813-814 u. 815—816.

ɔ, 4, 3', 4'-Tetraoxy-1, 1'-dianthrachinonyl: Über negativ verlaufene Versuche zur Darst. dieses »Dializarins«. Chr. Seer u. E. Karl. 631 u. f.

***s*-Tetraphenyläthan:** Bildg. bei d. Einw. v. Diphenylbrommethan auf CH_3 Mg Br, auf C_2H_5 Mg Br und auf C_2H_5 Mg J; Ausb., Schmelzp. E. Späth. 2011 u. 2012.

Tetrathionat: siehe auch Natriumtetrathionat.

— Über die quantit. Oxydierbarkt. von S_4O_6''-Ionen zu SO_4''-Ionen durch Jodlösg. E. Abel u. G. Baum. 439 u. 440.

— Nachw., daß Tetrathionationen durch H_2O_2 in (essig)saurer Lösg. weder bei Gegenwart, noch dei Abwesht. von Molybdänsäure zu SO_4''-Ionen oxydiert werden. E. Abel u. G. Baum. 451 u. f.

Tetronsäure: Abspaltg. neben Benzylbromid aus γ-Bromacetessigsäurebenzylester bei d. Destill. des letzteren im Vakuum; Eigsch., Schmelzp. A. C. Röttinger u. F. Wenzel. 1887—1888.

Thermoelement: Theorie des Skinner-Case'schen elektrolyt. Thermoelementes $Sn|CrCl_3|Pt$ u. Diskussion der von Skinner u. Case erhaltenen Resultate; Nachw., daß dies ein einfaches Reduktions-Oxydationselement vom Typus des Bunsenelementes darstellt; Feststellg. der Lage des hier herrsch. Oxydations-Reduktionsgleichgewichtes $2\,CrCl_3 + Sn \rightleftarrows SnCl_2 + 2\,CrCl_2$ bei verschied. Temperatur- u. Konzentrationsbedingg. u. Ermittlg. der elektromotor. Wirksamkt. dieses Gleichgewichtsprozesses in d. Kette $Sn|CrCl_3|Pt$ (oder Kohle); Aufbau neuer Ketten vom gleichen Typus auf Grund temperaturvariabler Gleichgewichte, so von $Cu\,|\,CrCl_3\,|$ Kohle u. $Sn\,|\,VdCl_3\,|$ Kohle u. Nachw., daß d. Kette $Ag|Cr(NO_3)_3|$ Kohle nicht in diese Klasse von Elementen gehört. R. Kremann u. F. Noss. 7 u. f.

Thionol: Bildg. bei d. Einw. von Schwefelsesquioxyd auf Nitrobenzol; Eigsch., Löslkt., Farbenreaktionen, Fluoreszenz, Ausb., Zus., Struktur u. Mechanismus seiner Bildg. A. Eckert. 1958—1961.

Thionylchlorid: Verhalten u. Wirkgsweise als Veresterungsmittel bei d. Darst. von isomeren normalen u. Pseudoestern aromat. Ketonsäuren. G. Egerer u. H. Meyer. 71 u. f.; siehe auch St. Jaroschy. 4 u. 5.

— Über dessen Einw. auf aromat. Sulfosäuren u. deren Salze, wobei die Anhydride dieser Säuren meist neben d. Chloriden entstehen (563—564); Angabe, daß b. Erhitz. dieses mit Sulfosäuren unter Druck der Sulforest geg. Cl ausgetauscht wird (565, Anm. 5); Nachw., daß

d. Qualität des verwend. $SOCl_2$ den Verlauf der Reaktion qualit. u. quantit. beeinflussen kann (566, 570, u. 573—574); Methode zur Reinigg. von $SOCl_2$ (569). H. Meyer u. K. Schlegl. 563 u. f.

Thionychlorid: Verwendg. zur Abscheidg. harziger Verunreinigungen. H. Meyer u. L. Brod, 1147, u. H. Meyer u. W. Soyka. 1163.

Thiosulfat: siehe auch Natriumthiosulfat.

— Über die günstigsten Bedingg. zur quantit. Oxydation von Thiosulfat durch H_2O_2 bei Gegenw. von Molybdänsäure. E. Abel. 859.

Thorium: Über die analyt. Bestimmg. sehr gering. Mengen desselb. durch Indizierg. mittels beigefügt. Uran X, Radioaktinium, Radiothorium od. Ionium. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1406.

Thorium B: siehe auch Indikatoren, radioaktive.

— Nachw., daß die Zersetzgsspanng. dieses Elementes mit der von RaD u. Blei zusammenfällt und daß dessen elektrochem. Abscheidg. durch Pb zurückgedrängt wird; Erklärg. der oft beobacht. anodischen Abscheidg. dieses Elementes. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1594 u. f.

Thorium C: Über dessen Verwendbarkt. als »radioaktiver Indikator« des Bi bei d. analyt. Bestimmg. sehr gering. Meng. des letzteren. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1406.

Thorium C_1: Nachw., daß die Zersetzgsspanng. dieses Elementes mit der von Ra E u. von Bi zusammenfällt und daß die elektrochem. Ausscheidg. des Th C_1 u. Ra E durch Bi zurückgedrängt wird. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1594 u. f.

Titansäure: Über d. Empfindlichkt. der Titansäurereaktion auf H_2O_2. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 673, Anm. 1.

Titantetrachlorid: Bestimmg. seiner Lösgswärme in einem besonders adjustierten Calorimeter; Abweichg. dieses Wertes von dem von Thomson ermittelten. F. Böck u. L. Moser. 1845—1848.

Titantrichlorid: Verwendg. bei d. Titration nach Knecht zur Bestimmg. des Reinheitsgrades von Farbstofflösgg. H. Salvaterra. 256 u. f.

— Darst. seiner braunen (»primären«) Modifikation durch Einw. dunkler elektr. Entladgg. auf ein Gemisch von Wasserstoff u. Titantetrachloriddampf bei gew. Temp.; Eigsch.; Nachweis der Existenz dieses polymorphen $TiCl_3$, welches, da die Umwandlung nur im Sinne $TiCl_3$ braun → $TiCl_3$ violett möglich ist, zum bekannten, violett. $TiCl_3$ im Verhältnis der Monotropie steht; Nachw., daß die Umwandlgswärme $TiCl_3$ braun → $TiCl_3$ violett sehr gering ist; Bestimmg. der Lösgswärme der beid. Modifik. auf calorimetrisch. Wege u. Nachw., daß die der »primären« braunen Subst. größer ist und diese demnach als labile Form mit größer. Energieinhalt anzusprechen ist. F. Böck u. L. Moser. 1825 u. f.

1-*p*-Toluido-anthrachinon-2-carbonsäure: Darst. durch Erhitz. von 1-Jod-anthrachinon-2-carbonsäure mit Toluol; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. R. Scholl. 1026.

***p*-Toluol:** siehe Paratoluol.

***p*-Toluylaldehyd:** Kondensation desselb. mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester durch HCl- bezw. HBr-Gas zu 1-Chlor- bezw. 1-Brom-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester. M. Rebek. 1519 u. f.

Toluylbenzoesäure-ψ-methylester: Umlagerg. in den normalen Äthylester. G. Egerer u. H. Meyer. 80.

Traubenzucker: Abscheidg. aus den Pilzgallen von Alpenrosenblättern sowie aus letzteren selbst neben anderen Körpern durch Extrakt. m. Alkohol; Identifizierg. J. Zellner. 314.

— Nachw. seines Vork. in den Pilzen *Armillaria mellea* Vahl (323), *Lactarius piperatus* L. (328), *Pholiota squarrosa* Müll. (330) u. *Polyporus betulinus* (335). Derselbe. 323 u. f.

— Nachw., daß das opt. Drehgsvermög. einer sterilisiert. norm. wässerig. Traubenzuckerlösg. sich unter dem Einfluß d. durchdring. Ra-Strahlg. nicht ändert, daß hier dagegen stärkere Säurebildg. erfolgt als beim Rohrzucker unter gleichen Bedingg. A. Kailan. 1269—1273.

Triäthylamin: Addition von Trinitroanisol unter Bildg. von Tetramethylammoniumpikrat. M. Kohn u. F. Grauer. 1752.

Tribromcolchicein: Darst. durch Bromierg. von Colchicein in konz. Essigsre.; Farbe, Zus., Nachw. eines Mol. Krystallwasser darin; Einw. von KOH darauf. S. Zeisel u. R. v. Stockert. 1345—1346.

Tribromcolchicin: Darst. durch Bromierg. von Colchicin in Methylalkohollösg. u. Nachw., dass dies. d. Grenze der Bromierbarkt. des Colchicins bei gew. Temp. vorstellt; Geruch, Schmelzp., Zus. (1342—1343); Einw. von methylalkohol. NaOH u. KOH darauf und Nachw., daß hierbei etwa 1 Atom Br abgespalten wird unter Bildg. von Dehydrodibromcolchicein (?) (1345); S. Zeisel u. R. v. Stockert. 1342—1345.

Tribromprotokatechusäure: Bestimmg. der Menge des in einer bestimmt Zeit b. Koch. m. H_2O daraus abgespalt. CO_2 u. vergleichende Betrachtg. dieser u. anderer substituiert. Benzoesäuren hinsichtl. des Einflusses der Art, Zahl u. Stellg. der Substituenten auf d. Festigkt. der Bindg. der Carboxylgruppe. F. v. Hemmelmayr. 376.

Tribrom-α-resorcylsäure: Angabe, daß diese b. Koch. mit H_2O oder Anilin im Gegens. zu anderen substituiert. Oxybenzoesäuren kein CO_2 abspaltet. F. v. Hemmelmayr. 377, 382 u. 384.

Tribromtrimethylcolchicinsäure: Wahrscheinl. Bildg. bei der Bromierg. d. Säure in essigs. Lösg.; Farbe, Zus. (?); S. Zeisel u. R. v. Stockert. 1346.

1, 4, 7-Trichloranthrachinon: Darst. durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf *o*, *m*-Dichlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure; Ausb., Farbe, Krystallf., Schmelzp. G. Egerer u. H. Meyer. 90.

— Identifizierung mit dem aus Trichlorbenzoylbenzoesäure durch konz. H_2SO_4 erhalt. Anthrachinon. St. Jaroschy. 3.

Trichlorbenzoylbenzoesäure: Darst. aus 1, 4-Dichlorphtalsäure durch Kondensat. dieser u. Chlorbenzol mittels $AlCl_3$; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus; Farbenreaktion mit konz. H_2SO_4; Überführg. in d. entsprech. Anthrachinon u. in den normalen- und Pseudomethyl- u. äthylester. St. Jaroschy. 1—5.

Trichlorbenzoylbenzoesäure-*n*-äthylester: Darst. aus d. Sre. durch Koch. mit Alkohol u. H_2SO_4 u. durch Umwandlg. des isomeren ψ-Esters; Schmelzp.; Zus. St. Jaroschy. 5.

Trichlorbenzoylbenzoesäure-ψ-äthylester: Darst. aus dem durch Einw. von Thionylchlorid auf d. Sre. erhalt. Chlorid u. Äthylalkohol; Eigsch.; Schmp.; Umwandlg. in den isomeren normalen Ester; Zus. St. Jaroschy. 5 u. 6.

Trichlorbenzoylbenzoesäure-*n*-methylester: Darst. aus d. Ag-Salz der Sre. u. CH_3J, aus der freien Sre. durch Veresterg. mit CH_3OH mittels konz. H_2SO_4 u. aus dem isomeren ψ-Ester durch Kochen mit [Thionylchlorid u.] CH_3OH; Eigsch., Schmelzp., Zus., Struktur. St. Jaroschy. 3—5.

Trichlorbenzoylbenzoesäure-ψ-methylester: Darst. aus dem durch Einw. von Thionylchlorid auf d. Sre. erhalt. Chlorid u. CH_3OH; Eigsch.; Schmelzp.; Farbenreaktion mit konz. H_2SO_4; Zus.; Struktur; Umwandlung durch Koch. mit [Thionylchlorid u.] Methylalkohol in den isomeren normalen Ester u. Nachw., daß d. Umwandlungsgeschwdkt. hier geringer ist, als beim entspr. Mono- u. Dichlorester. St. Jaroschy. 4 u. 5.

Trimethylamin: Addition von Trinitroanisol unter Bildg. von Tetramethylammoniumpikrat. M. Kohn u. F. Grauer. 1752.

Trimethyläthylen: Bildg. bei d. Einw. v. Isoamylmagnesiumbromid auf Isoamylbromid in d. Wärme. E. Späth. 1981.

Trimethylcolchicinsäure: Bestimmg. ihres Mol.-Gew. nach der ebulioskop. Methode in Eisessig u. in Aceton; über ihre Neigg., Komplexmoleküle zu bilden. S. Zeisel u. K. v. Stockert. 1336 u. 1337.

— Überführg. durch Bromierg. in essigs. Lösg. in Tribromtrimethylcolchicinsäure. Dieselben. 1346.

Trimethylessigsäure: Bildg. bei d. Oxydat. von Propanol-1-dimethyl-2, 2 mit Chromsäure; Ausb., Siedep., Schmelzp., Silbersalz. A. Franke. 1900.

2, 4, 5-Trimethyl-hexan-2, 4, 5-triol: Darst. d. Einw. v. $CH_3Mg\,J$ auf 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-säurelacton nach Grignard; Siedep., Zus., Acetylierg. mit Essigsreanhydr. u. Na-Acetat. M. Kohn. 1733—1734.

Trimethyl-*o*-oxyfisetol: Angabe seines maßanalyt. bestimmt. Methoxylgehaltes als Beleganalyse für d. Brauchbarkt. einer neuen Methoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 909.

Trimethyl-*o*-oxyfisetolmethyläther: Angabe seines maßanalyt. bestimmt. Methoxylgehaltes als Beleganalyse für d. Brauchbarkt. einer neuen Methoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 909.

Trinitroanisol: Addition von tertiären Basen an dieses unter Bildg. von am N methyliert. quaternären Basen. M. Kohn u. F. Grauer. 1751 u. f.

Trinitromonooxybenzoesäuren: Wahrscheinl. Bildg. einer solchen bei d. Nitrierg. von γ-Resorcylsre. mit konz. HNO_3; Farbe, Krystallf., Verh. b. Erhitzen u. Zersetzgspkt., Löslkt., Zus. (Dr. Edlbacher). F. v. Hemmelmayr. 812, 813 u. 818—819.

Trinitro-α-resorcylsäure: Bildg. (?) dieser in geringer Menge neben Oxalsre. bei d. Einw. von konz. HNO_3 auf α-Resorcylsre.; Löslkt., Verh. b. Erhitz., Zus. (Dr. Edlbacher u. Dr. Lieb). F. v. Hemmelmayr. 817—818.

Tripalmitin: Untersuchg. der Zeitabkühlungskurven der binär. Systeme Tripalmitin-Stearinsre. u. Tripalmitin-Palmitinsre. u. Nachw., daß in beid. Fällen nur einfache Eutektika vorliegen; Beobachtg. von besonders durch Tripalmitin verursachten Unterkühlgserscheingg. hierbei; tabellar. u. kurvenmässige Darst. d. Versuchsresultate; Untersuchg. des ternär. Systems Tripalmitin-Stearinsre.-Palmitinsre. u. Nachw., daß hier zwei Schmelzflächen, die der Mischkrystalle (siehe Palmitinsäure) und die normal abfallende Schmelzfläche des Tripalmitins auftreten und daß die die beid. Schmelzflächen scheidende ternäre eutekt. Linie durch ein Temperaturminimum geht; tabellar. u. graph. Darst. d. Versuchsresultate sowohl durch Zeitabkühlungskurven als auch durch Vertikalprojektion eines Raummodells. R. Kremann u. H. Klein. 1292 u. f.

Triphenylchlormethan: Siehe Triphenylmethylchlorid.

Triphenylmethan: Darst. einer Leukobase $C_{34}H_{40}ON_4$ der Triphenylmethanreihe durch Kondensat. von Michler's Keton mit Tetramethyldiamidobenzhydrol; Eigsch.; Zus.; Struktur. S. Fischl. 338—343.

Triphenylmethylchlorid: Darst.; Einw. auf CH_3 Mg Br unter Bildg. von Methyltriphenylmethan. E. Späth. 2012 u. 2013.

1, 2, 3-Triphenylpropan: Bildg. bei d. Einw. v. Benzylchlorid auf CH_3 Mg J, C_2H_5 Mg Br u. C_2H_5 Mg J; Ausb., Siedep., Zus., Struktur. E. Späth 1991—1995.

U.

Ultraviolett: Untersuchg. der Lichtauslöschg. des blauen Farbstoffes aus den Flossen des *Crenilabrus pavo* im Ultraviolett; desgl. in salzsaurer Lösg. R. v. Zeynek. 540 u. 547.

Ultraviolette Strahlen: Über ihre Einw. auf Aldehyde, besonders auf Önanthol, Isobutyraldehyd u. Propionaldehyd u. Nachw., daß diese glatt in Kohlenoxyd u. Kohlenwasserstoff zerfallen. A. Franke u. E. Pollitzer. 797 u. f.

Ultraviolette Strahlen: Über ihre Einw. auf einige zweibas. organ. Sren., auf opt. akt. Gärungsamylalkohol, auf die Jodide einiger Alkalien u. Erdalkalien u. auf Kaliumfluorid u. Nachw., daß diese Verbindgg. mit Ausnahme des KF dadurch zum Teil zersetzt werden; Bestimmg. des Verhältn. zw. d. Zersetzungsgeschwdgkt. u. der Wasserstoffionen-, bezw. Salzkonzentration; Nachw., daß diese Wirkg. von so kurzwellig. Lichte verurs. wird, wie es noch von Quarz, nicht aber von Glas durchgelassen wird. A. Kailan. 1209 u. f.

— Über Analogien der durch ultraviolette Strahlen hervorgeruf. Jodidzersetzg. mit der durch Radiumstrahlen bewirkten; Vergleich ihrer Wirksamkt. mit der von durchdring. Ra-Strahlen u. Angabe, daß zwar die Natur der im einen u. im anderen Falle bewirkt. Reaktionen die gleiche, das Verhältn. d. beiderseit. Reaktionsgeschwdgkten. aber bisweilen sogar d. Größenordng. nach verschied. ist. Derselbe. 1264 u. f.

Umwandlungswärme: Bestimmg. dieser von $TiCl_3$ (braun)→$TiCl_3$ (violett) u. Angabe, daß diese hier verhältnismäßig gering ist. F. Böck u. L. Moser. 1833—1834.

Uran X: Über dessen Verwendbarkt. als »radioaktiver Indikator« des Thoriums bei der analyt. Bestimmg. sehr geringer Mengen des letzteren. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1406.

V.

Vanadiumchlorid: Verwendg. u. Verhalt. im elektrolyt. Thermoelement $Sn[VCl_3]$ Kohle; Bestimmg. seiner Lösgsfähigkt. für Sn. R. Kremann u. F. Noss. 54—61.

Vanillin: Kondensat. desselb. mit Phloroglucin durch konz. HCl u. Nachw., daß dieses Kondensationsprod. entgeg. den Angaben Ettis amorph u. farblos erhalten wird. F. Wenzel. 1952—1955.

Veratrol: Überführg. in 4-Nitroveratrol; Ausb. Chr. Seer u. E. Karl. 635.

— Angabe seines maßanalyt. bestimmt. Methoxylgehaltes als Beleganalyse für d. Brauchbarkt. einer neuen Methoxylbestimmungsmethode. A. Klemenc. 909.

4-Veratrylamin: Nachw., daß sich bei d. Reduktion v. 4-Nitroveratrol mit Sn u. HCl nicht dieses, sondern 5(?)-Chlor-4-veratrylamin bildet. Chr. Seer u. E. Karl. 635, 636 u. 644—645.

Verteilungsformel: Siehe Boedecker'sche Verteilungsformel.

Verteilungssatz: Die Verteilg. eines Stoffes zw. zwei Flüssigkeiten wird als Analogon zu der Verteilg. eines Stoffes zw. einer festen u. flüssig. od. gasförm. Phase betrachtet; siehe Adsorption.

W.

Wachs: siehe auch Bienenwachs.

— von *Euphorbia antisiphylitica:* siehe Candelillawachs.

Wärme: Beispiele für die unmittelbare Umwandlg. von Wärme in elektr. Energie. Siehe Thermoelement.

— Bestimmg. der Wärmeentwicklg. des $RaBr_2$ u. d. hierdurch bewirkt. Beeinflußg. seiner Wägungen; Berechng. einer Korrektur hierfür O. Hönigschmid. 286—287.

Wasser: Herstellg. von reinstem, für genaueste analyt. Methoden, speziell für d. Atomgewichtsbestimmg. des Ra. O. Hönigschmid. 287—288.

— Siehe auch Feuchtigkeit.

— Über die Ersetzbarkeit des H_2O bezw. der OH-Gruppen in Silikaten durch Fluor u. umgekehrt. C. Doelter. 1095—1096, 1098.

— Über dessen Abspaltg. aus Äthylalkohol unter d. Einfluß durchdringend. Ra-Strahlen; Nachw. seiner hierbei erfolgt. Bildg. u. Menge. A. Kailan. 1274—1282.

Wasserstoff: Gewinng. von reinstem durch Elektrolyse von konz. NaOH-Lsg. u. katalyt. bewirkte Vereinigg. mit Br zu HBr. O. Hönigschmid 288—289.

— Beschreibg. einer neuartig. Luminiszenzerscheing., die beim Auftreffen einer Wasserstoffflamme auf Erdalkali-, besonders Calciumpräparate eintritt, wenn diese durch kleine Mengen von Bi od. Mn verunreinigt sind; Verwendg. dieses Phänomens zum Nachw. v. Spuren der letzteren. J. Donau. 949 u. f.

— Über Reduktionswirkgg. der Wasserstoffflamme auf Goldchloridchlorwasserstoff-, Silbernitrat-, Palladiumchlorür-, Platinsalz- u. Ammoniummolybdatlösg.; Farbenändergg. hierbei. Derselbe. 950.

— Über dessen Einw. auf die alkal. Erdmetalle u. auf deren Nitride. F. W. Dafert u. R. Miklauz. 1685 u. f.

Wasserstoffelektrode, schwingende: Feststellg. der Bedingg. zur Beobachtg. einer solchen bei Versuchen zur elektrolyt. Darst. von Zirkonamalgam; Registrierg. der period. Stromstärkeänderungg. hierbei ohne und mit Zusatz von Tartrat, bezw. Tartrat u. Zirkonsulfat u. graphische Aufzeichnung der registriert. Stromstärkekurven. R. Kremann. 1001—1002.

Wasserstoffhärte: Über diese der elektrolyt. abgeschied. Metalle u Legiergg. u. Begründg. ihrer Umbenenng. in »Wasserstoffsprödigkeit«. R. Kremann, C. Th. Suchy u. R. Maas. 1804 u. f.

Wasserstoffionen: Katalyt. Wirkg. solcher bei d. Anlagerg. von Alkohol an die Lactonbindg. aromat. Ketonsäure-ψ-ester. G. Egerer u. H. Meyer. 72. u. 80.

— Nachw., daß die Konzentrat. der H·-Ionen auf die durch Bariumionenkatalyse beschleunigte Reaktion zw. H_2O_2 u. Thiosulfat keinen nennenswerten Einfluß ausübt. E. Abel. 185 u. f.

Wasserstoffionen: Nachw., daß d. katalyt. Ablenkg. der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion durch Molybdänsre. aus der Richtg. der Tetrathionatbildg. in die der Sulfatbildg. selbst wieder durch $H^{\cdot}$-Ionen katalysiert wird; Einfluß der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration auf d. Reaktionsgeschwdgkt. E. Abel u. G. Baum. 499 u. f. u. E. Abel. 821 u. f.

— Tabellar. u. graphisch geführter Nachw., daß die Beschleunigg. der vorher genannten katalyt. Reaktionsablenkg. der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration proportional ist; Wert des Beschleunigungskoeffizienten; über die autokatalytische Funktion der $H^{\cdot}$-Ionen bei dieser Reaktion; Aufstellg. der Geschwindigkeitsgleichg. dieser Reaktion u. tabellarisch u. graphisch geführter Nachw. ihrer Richtigkt; Untersuchg. der Bedinggen. zur Umkehrg. der positiven autokatalyt. Wirksamkeit der $H^{\cdot}$-Ionen in eine negative. E Abel. 821 u. f.

Wasserstoffionenkonzentration: siehe Konzentration.

Wasserstoffperoxyd: Nachw., daß sich dies in saur. Lösg. jodometrisch gut bestimmen läßt, wenn man Molybdänsäure als Katalysator zusetzt u. daß seine gleichzeit. in derselb. Lösg. erfolgende jodometr. Bestimmg. neben Ozon direkt zwar schlechte, auf dem Umweg über Bromkalium aber gut brauchb. Resultate liefert; Feststellg. der Versuchsbedingg. hierfür. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 694 u. f.

— Siehe auch Wasserstoffsuperoxyd.

Wasserstoffsprödigkeit: siehe Wasserstoffhärte.

Wasserstoffsuperoxyd: Angabe, daß bei d. Einwkg. von Ozon auf saure, dageg. nicht auf neutr. KJ-Lsg. H_2O_2 entsteht; über die Empfindlichkt. d. Titansäurereaktion auf H_2O_2. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 673 u. 673, Anm. 1.

— Über die durch Bariumionen bewirkte katalyt. Beschleunigg. der in saur. Lösg. zu Tetrathionat führenden Reaktion zwischen H_2O_2 u. Thiosulfat u. der Reaktion zwischen H_2O_2 u. Jodionen. E. Abel. 173 u. f.

— Siehe auch Wasserstoffperoxyd.

— Diskussion der Annahme, daß die Säurebildg. in sterilisiert. u. der Einwkg. durchdring. Radiumstrahlen ausgesetzten Rohrzuckerlösgg. durch d. Wirkg. des in der Radiumstrahlg. entstandenen H_2O_2 hervorgerufen sei. A. Kailan. 362 u. 363.

— Über titrimetr. Methoden zur quantit. Bestimmg. von H_2O_2 neben Thiosulfat u. Tetrathionat; Nachw., daß bei Gegenw. von Molybdänsäure die Oxydation von Thiosulfat durch H_2O_2 in (essig)saurer Lösg. neben Tetrathionat infolge katalyt. Reaktionsablenkg. auch Sulfat liefert; Untersuchg. d. Stöchiometrie, der Kinetik u. des Mechanismus dieser Reaktion. E. Abel und G. Baum. 435 u. f. u. E. Abel. 821 u. f.

— Nachw., daß die zu Tetrathionat führende Reaktion zw. H_2O_2 u. Thiosulfat durch $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen stark katalysiert wird u. daß bei

Temperatursteigerg. Inaktivierg. dieses Katalysators eintritt; tabellar. u. kurvenmäßige Darst. d. Versuchsergebnisse. E. Abel. 1352 u. f.; siehe auch Katalyse.

Weinsäure: Bestimmg. der Säuremenge, die in einem gemessenen Zeitabschnitt durch ultraviolette Strahlen in wässerig. Lösg. zersetzt wird. A. Kailan. 1215 u. f.

Wismut: Über d. Auftreten einer cyanblauen Luminiscenz beim Auftreffen einer Wasserstoffflamme auf Calciumverbindgg., die eine Spur eines Wismutsalzes enthalten; Brauchbarkt. dieses Phänomens zum Nachw. von Bi-Spuren u. Beschreibg. der hierbei zu beobacht. Arbeitsweise; Empfindlichkt. d. Reaktion; Angabe, daß die Anwesenht. fremder Stoffe die Reaktion nicht beeinflußt. J. Donau. 952 u. 954—955.

— Angabe, daß dieses durch Beifügg. von Thorium C od. von Radium E zum Zwecke der analyt. Bestimmg. sehr geringer Mengen desselben indiziert werden kann. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1406.

— Nachw., daß die Zersetzgsspanng. dieses Elementes mit der von Thorium C_1 u. Radium E zusammenfällt u. daß die elektrochem. Ausscheidg. dieser beid. Elem. durch Bi zurückgedrängt wird. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1594 u. f.

Wolle: siehe Schafwolle.

X.

***d*-Xylosazon:** Abscheidg. aus inaktivem Pentosenharn u. Identifizierung; Schmelzp., Zus.; opt. Drehgsvermög. E. Zerner u. R. Waltuch. 1643 u. f.

***d*-Xylose:** Über ihr Vorkommen im Pentosenharn. E. Zerner u. R. Waltuch. 1643 u. f.

***l*-Xylose:** Über die Phloroglucinreaktion derselben; siehe Phloroglucin.

— Kondensation derselb. mit Dimethylphloroglucin u. mit Phloroglucinmonomethyläther durch konz. HCl. F. Wenzel. 1950—1952.

1-*p*-Xylyliden-*bis*-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Bildg. bei der Kondensation von Toluylaldehyd mit 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester; Schmelzp., Zus., Krystallchloroform, Löslkt., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1525—1527.

1-*p*-Xylyliden-2-oxynaphtoesäure-3-methylester-äthan: Darst. durch Erhitz. von 1-Chlor-, bezw. 1-Brom-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylester; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslichk., Zus. Bildg. beim Schmelzen von 1-Hydroxy-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3; Farbenreaktionen. M. Rebek. 1529—1530.

***p*-Xylyl-2-oxynaphtoesäure-3:** Darst. d. Verseifg. von 1-Chlor-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 in Essigsreanhydr.-Lösg. mit HJ; Ausb. Schmelzp., bezw. Zersetzgsp., Farbe, Löslkt., Ba-, Cu-, Ag- u. Pb-salze; Zus., Farbenreaktionen. M. Rebek. 1543—1545.

p-Xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3: Bildg. bei der Verseifg. des 1-Chlor-*p*-xylyl-2, 3-oxynaphtoeesters als Nebenprod.; Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslkt. Zus. (K. Drechsler); Darst. zur Identifizierung aus dem Ag-salz der *p*-Xylyl-2-oxynaphtoesäure-3 mittels CH_3J. Farbenreaktionen. M. Rebek. 1545—1546.

Y.

Ytterbium: Über d. Zerlegg. des Yb in die Elemente Aldebaranium u. Cassiopeium; Weiterfraktionierg. der aus den ersten Trennungsprozessen i. J. 1905 zurückgestellt. Ad- u. Cp-Fraktionen, wobei im letzten Stadium des Scheidgsprozesses eine noch unaufgeklärte sprunghafte Trennungstendenz beobachtet wurde. C. Auer v. Welsbach. 1713 u. f.

Z.

Zersetzungsgeschwindigkeit: Bestimmg. dieser des Ozons in schwefels. Lösgg. versch. Konzentration u. Nachw., daß d. Zersetzgsgeschw. mit abnehmender Acidität der Lösgg. stark zunimmt; Best. der Zersetzgsgeschw. auch in salpeter- und oxalsaurer sowie in alkalischer Lsg.; Nachw., daß sie von dem Gehalt der Lösg. an Sauerstoff nicht abhängt. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 677—687.

— Bestimmg. der Geschwindigkt., mit der einige zweibas. organ. Sren., ferner einige Jodide von Alkalien u. Erdalkalien durch ultraviolette Strahlen in wässerig. Lösg. zersetzt werden u. Bestimmg. des Verhältnisses zw. der Zersetzungsgeschwdkt. und der Wasserstoffionen-, bezw. Salzkonzentration A. Kailan. 1209 u. f.

— Bestimmg. d. Geschwdgkt., mit der d. Erdalkalijodide in neutral- u. salzs. wässerig. Lösgg. (MgJ_2 auch in absol. alkohol. Lösg.) unter d. Einfluß der durchdringenden Ra-Strahlen zersetzt werden u. Vergleichg. der beobacht. Geschwdgkten unter einander u. mit den bei analoger Behandlg. der Alkalijodide beobachteten; Nachw., daß zw. d. Größe der Zersetzgsgeschwdgkt. u. der des Molekular- od. Äquivalentgew. der Jodide kein Zusammenhang besteht; Vergleich der Größe der durch ultraviolette Strahlen u. der unter d. Einfluß der durchdring. Ra-Strahlen erfolgenden Zersetzgsgeschwindgkt. Derselbe. 1245 u. f.

Zersetzungsspannung: Nachweis, daß diese des Thorium C_1 u. Radium E mit der des Bi, die des Radium D und Thorium B mit der des Pb zusammenfallen u. daß Radium A u. Polonium zum mindesten sehr nahe liegende Zerstzgsspanngg. haben; die Ausscheidg. des Thorium C_1 u. Radium E wird durch Bi, die des Thorium B durch Pb zurückgedrängt. F. Paneth u. G. v. Hevesy. 1594 u. f.

Zimtaldehyd: Verhalt. bei d. Bestrahlg. mit ultraviolettem Licht. A. Franke u. E. Pollitzer. 809.

Zimtsäure: Über Synthesen dieser u. der *o*-Chlorzimtsäure aus Benzaldehyd, bezw. *o*-Chlorbenzaldehyd mittels Acetat u. Eisessig bei Ausschluß von Essigsäureanhydrid. H. Meyer u. R. Beer. 653 bis 657.

Zinkacetat: Angabe, daß dies die Bildg. von Chlorzimtsre. aus *o*-Chlorbenzaldehyd u. Eisessig nach der Perkinschen Reaktion im Gegensatz zu anderen Kondensantien nicht bewirken kann. H. Meyer u. R. Beer. 656.

Zinn: Verwendg. u. Verhalten im Skinner-Case'schen u. in anderen neuen elektrolyt. Thermoelementen; Auflösgsfähigkt. in $CrCl_3$-Lösg. u. graphische Darstg. ihrer Abhängigkt. von Temp. u. Konzentration. R. Kremann u. F. Noss 9 u. f.

— Beobachtung einer polymorph. Umwandlg. von γ- in β-Zinn im genannten Thermoelement u. einer Depression des Umwandlungspunktes. Dieselben. 41.

— Nachw., daß $FeCl_3$ bereits bei gew. Temp. durch Sn vollst. zu $FeCl_2$ reduziert wird (53); Auflösgsfähigkt. in Vanadiumchlorid (54 u. 55). R. Kremann u. F. Noss. 53—55.

Zinnamalgam: Verwendg. an Stelle von Zinn u. Verhalten im Skinner-Case'schen elektrolyt. Thermoelement. R. Kremann u. F. Noss. 19 u. 24.

Zinnchlorür: Bildg. u. Verhalt. im Skinner-Case'schen elektrolyt. Thermoelement. R. Kremann u. F. Noss. 53—55.

Zinnverbindung des Dithiobrenzcatechins: Bildg. einer solchen als Nebenprod. bei d. Redukt. von *o*-Benzoldisulfochlorid mit Sn u. konz. HCl zu Dithiobrenzcatechin; Farbe, Löslkt. J. Pollak. 1676—1677.

Zirkonnitrat: Nachw., daß d. Lösgg. dieses Salzes die Erscheinung der zeitl. Hydrolyse zeigen und sich hinsichtl. der Leitfähigkeitsänderg., der Empfindlichkt. geg. Sulfatzusatz u. des optisch. Verhalt. analog den Eisenchloridlösgg. verhalten; tabell. u. graphische Darstellg. der Versuchsresultate; Angabe, daß hier die beim Eisenchlorid beobachteten »Verzögerungserscheinungen« fehlen. C. L. Wagner. 942—948.

Zirkonsulfat: Über einen negativ verlauf. Versuch zur elektrolyt. Abscheidg. eines Zirkonamalgames aus einer Tartrat-Zirkonsulfat-haltig. Lösg.; Beobachtg. period. Stromschwankgen hierbei u. Abbildg. der von einem Hitzdrahtinstrument aufgezeichneten Kurven derselb. R. Kremann. 1000—1002.

Zitronensäure: Über den Einfluß ihres Zusatzes zu $FeSO_4$-$NiSO_4$-Lösgg. auf die elektrolyt. Abscheidg. von Eisen-Nickellegiergg. aus letzteren. Nachw., daß die in neutral. Lösg. u. in der Nähe der Kathode erfolgende Schlammbildg. durch Zitronensäurezusatz beseitigt wird; ferner, daß diese Sre. während d. Elektrolyse zersetzt wird u. daß

die Fe-Ni-Legiergg. dadurch C-haltig werden; Einfluß der Zitronensrekonzentr. auf den C-Gehalt d. Legierg. R. Kremann, C. Th. Suchy u. R. Maas. 1781 u. f.

Zoocyanin: Über Gewinng., Reinigung u. die chem.-physikal. Eigensch. dieses Blaufarbstoffes der Qualle *Rhizostoma Cuvieri*; Charakterisierg. desselb. als Eiweißfarbstoff von sehr labilen Farbqualitäten, aber von außerord. Färbekraft; Nachw., daß dieser Farbstoff nicht zu den respiratorischen gehört; Elementaranalyse desselb. R. v. Zeynek. 610—620.

Zwischenreaktionskatalyse: siehe Bariumionenkatalyse.

Formelregister.

C_4-Gruppe.

$C_4H_7O_4N$	Asparaginsäure.
$C_4H_2ON_2Cl_6$ (?)	Anhydrochloralhydrazin (?).
$C_4H_4ON_2Cl_6$ (?)	Anhydrochloralhydrazin (?).
$C_4H_8O_4NCl$	Asparaginsäurechlorhydrat.

C_5-Gruppe.

$C_5H_7N_3$	α, β'-Diaminopyridin.
$C_5H_{10}O_4$	Monoacetin.
$C_5H_{10}Br_2$	Propan-1, 3-dibrom-2, 2-dimethyl.
$C_5H_{11}Br$	Diäthylcarbinolbromid.
$C_5H_{12}O$	Propanol-1-dimethyl-2, 2.
$C_5H_8O_2Cl_2$	α-Aceto-β, γ-dichlorhydrin.
$C_5H_9O_2Br$	Bromessigsäureisopropylester.
$C_5H_9O_3Cl$	α-Aceto-β-monochlorhydrin.
—	β-Aceto-α-monochlorhydrin.
$C_5H_9O_3J$	Jodhydrinmonoacetat (?).
$C_5H_{10}O_2N_2$	Glyoxylsäureäthylestermethylhydrazon.
$C_5H_{11}OBr$	Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom-3.
$C_5H_5O_2N_2Cl$	β-Nitropyridinchlorhydrat.

C_6-Gruppe.

C_6H_{14}	*n*-Hexan.
C_6H_5J	Phenyljodid.
$C_6H_6S_2$	Dithiobrenzcatechin.
$C_6H_{10}O$	Mesityloxyd.
$C_6H_{10}N_4$	Tetranitro-o-benzochinon.
$C_6H_{12}Br_2$	Propandibrom.
C_6H_7ON	*o*-Aminophenol.

$C_6H_8O_3Cl_2$	α, α-Dichloracetessigester.
$C_6H_9O_3Br$	γ-Bromacetessigsäureäthylester.
$C_6H_{11}O_2N$	β-Aminokrotonsäureäthylester.
$C_6H_{11}O_2Br$	Bromessigsäureisobutylester.
—	Bromessigsäuretrimethylcarbinolester.
$C_6H_{11}O_4N_5$	α-Aminoäthan-α, α, β, β-tetracarbonsäureamid.
$C_6H_{18}OBr$	Propanol-1-äthylmethyl-2, 2-brom-3.

C_7-Gruppe.

C_7H_7Br	Benzylbromid.
C_7H_7J	Benzyljodid.
$C_7H_{12}O_5$	α, β-Diacetin.
—	α, γ-Diacetin.
$C_7H_{14}O_2$	Methylpropylessigsäure.
$C_7H_{14}Br_2$	Propan-1, 3-dibrom-2, 2-methylpropyl.
—	Pentandibrom-2, 4-dimethyl-2, 4.
$C_7H_{16}O_2$	Propan-1, 3-diol-2, 2-methylpropyl.
$C_7H_3O_2N_7$	Isocinchomeronsäurediazid.
$C_7H_3O_9N_3$	Trinitromonooxybenzoesäure.
$C_7H_3O_{10}N_3$ (?)	Trinitro-α-resorcylsäure.
$C_7H_5O_6N$	Mononitro-α-resorcylsäure.
$C_7H_5O_6N+2\,H_2O$	Nitrogentisinsäure.
$C_7H_7O_2N_3$	Isocinchomeronsäurediamid.
$C_7H_9O_2N_5$	Isocinchomeronsäuredihydrazid.
$C_7H_{11}O_3Br$	γ-Bromacetessigsäureisopropylester.
$C_7H_{11}O_4Cl$	α-Monochlorhydrindiacetat.
—	β-Monochlorhydrindiacetat.
$C_7H_{12}O_3N_2$	Acetylderivat des Glyoxylsäureäthylestermethylhydrazons.
$C_7H_{15}O_3N_3$	β-Amino-β-uramidobuttersäureester.

C_8-Gruppe.

C_8H_{18}	Dimethyläthylpropylmethan.
$C_8H_4O_5$	*p*-Dioxyphtalsäureanhydrid.
$C_8H_6O_4$	Chinoncarbonsäuremethylester.
$C_8H_6O_6$	*p*-Dioxyphtalsäure.
$C_8H_{10}N_2$	Benzylhydrazon des Formaldehyds (?)
$C_8H_{10}S_2$	Dimethyläther des Dithiobrenzcatechins.
$C_8H_3O_3Cl$	4-Chlorphtalsäureanhydrid.
$C_8H_5O_4N$	*p*-Dioxyphtalimid.
$C_8H_6O_2N_2$	Isatoxim.
C_8H_7OJ	*o*-Jodphenylacetaldehyd.
$C_8H_7O_3N_5$	α, β'-Methylurethylpyridylazid.
C_8H_9OBr	*o*-Methoxybenzylbromid.

C_8H_9OBr	*m*-Methoxybenzylbromid.
—	*p*-Methoxybenzylbromid.
$C_8H_8O_2ClJ$	5 (?)-Chlor-4-jodveratrol.
$C_8H_{10}O_2NCl$	5 (?)-Chlor-4-veratrylamin.

C_9-Gruppe.

$C_9H_8O_4$	Chinoncarbonsäureäthylester.
$C_9H_{12}O$	*p*-Methoxyäthylbenzol.
$C_9H_{16}O_2$	Acetat des Penten-2-ol-4-dimethyl-2, 4.
$C_9H_{18}O_3$	Monoacetat des Pentandiol-2, 4-dimethyl-2, 4.
$C_9H_{20}O_3$	2, 4, 5-Trimethyl-hexan-2, 4, 5-triol.
$C_9H_5O_2Br$	5-Bromcumarin.
C_9H_6NCl	Orthochlorzimtsäurenitril.
$C_9H_7O_2N$	1-Methylisatin.
$C_9H_7O_2Cl$	*o*-Chlorzimtsäure.
$C_9H_9O_2Br$	Bromessigsäurebenzylester.
$C_9H_9O_3N_5$	α, β'-Monoäthylurethylpyridylazid.
$C_9H_9O_3Br$	Brommelilotsäure.
$C_9H_9O_4N$	Isocinchomeronsäuredimethylester.
$C_9H_{11}O_4N_2$	α, β'-Dimethylurethylpyridin.
$C_9H_{12}ON$	β-*p*-Oxyphenyläthylmethylamin.
$C_9H_{18}O_2N_2$	Diaminomonooxysäureanhydrid $C_9H_{18}O_2N_2$.
$C_9H_{21}O_2N$	4-Amino-2, 4, 5-trimethyl-2, 5-hexandiol.
$C_9H_5O_2NBr_2$	1-Methyl-5, 7-dibromisatin.
$C_9H_6ON_2Cl_2$	Körper $C_9H_6ON_2Cl_2$ (?).
$C_9H_6O_2NBr$	1-Methyl-5-bromisatin.
$C_9H_7ON_2Cl_3$	Körper $C_9H_7ON_2Cl_3$ (?)
$C_9H_7O_2N_2Br$	1-Methyl-5-bromisatoxim.
C_9H_8ONCl	*o*-Chlorzimtsäureamid.
C_9H_8ONJ	*o*-Jodzimtsäureamid.
$C_9H_9ON_2Cl_3$	Körper $C_9H_9ON_2Cl_3$.
$C_9H_{10}ONCl$	*o*-Chlorphenylpropionsäureamid.
$C_9H_{16}O_4NCl$	Monochloracetat des 2-Amino-2, 4-dimethylpentan-4-ol-1-säure-lactons.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_8N_4$	Azopyridin.
$C_{10}H_{10}N_4$	Hydrazopyridin.
$C_{10}H_{12}O_4$	Kondensationsprodukt aus Phloroglucin und Acetaldol.
$C_{10}H_{12}Br_2$	Propan-1, 3-dibrom-2, 2-methylphenyl.
$C_{10}H_{14}O$	*o*-Methoxy-*n*-propylbenzol.
—	*p*-Methoxy-*n*-propylbenzol.
$C_{10}H_{14}O_2$	Propandiol-1, 3-methylphenyl-2, 2.
$C_{10}H_6O_4N_2$	Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylester.

$C_{10}H_8ON_4$	Azoxypyridin.
$C_{10}H_9O_2Cl$	Orthochlorzimtsäuremethylester.
$C_{10}H_9O_2J$	Orthojodzimtsäuremethylester.
$C_{10}H_{10}O_4S_2$	Kondensationsprodukt von Dithiobrenzcatechin + Monochloressigsäure.
$C_{10}H_{12}O_2N_2$	Phenylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters.
$C_{10}H_{13}O_2J$	*o*-Jodphenylacetaldehyddimethylacetal.
$C_{10}H_{13}O_3N$	β-*p*-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure.
$C_{10}H_{14}O_7N_4$	Tetramethylammoniumpikrat.
$C_{10}H_{10}O_2NJ$	*o*-Jodstyrylaminoameisensäuremethylester.
$C_{10}H_{11}O_3NJ_2$	Dijodratanhin.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{16}$	γ-Phenylpentan.
$C_{11}H_{12}O_3$	Acetessigsäurebenzylester.
$C_{11}H_{16}O$	*p*-Butylanisol.
$C_{11}H_{20}O_3$	Acetat des 2, 4, 5-Trimethyl-hexan-2, 4, 5-triols.
$C_{11}H_{20}O_4$	Diacetat des Propan-1, 3-diol-2, 2-methylpropyl.
—	Diacetat des Pentandiol-2, 4-dimethyl-2, 4.
$C_{11}H_{10}O_3N_2$	Acetyl-1-methylisatoxim.
$C_{11}H_{15}O_4N_3$	α, β'-Diäthylurethylpyridin.
$C_{11}H_{17}O_4N$	Monochlor-[4-Amino-2, 4, 5-trimethyl-2, 3-pentandiol.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_8O_7$	Diacetat des *p*-Dioxyphtalsäureanhydrids.
$C_{12}H_{12}O_3$	2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester.
$C_{12}H_{20}O_5$	Kondensationsprodukt aus Phloroglucinmonomethyläther + Xylose.
$C_{12}H_{18}O$	*p*-Methoxytertiär-Amylbenzol.
$C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,H_2O$	Mykose.
$C_{12}H_{10}O_4N_2$	Diacetylisatoxim.
$C_{12}H_{10}O_7N_4$	Methylpyridiniumpikrat.
$C_{12}H_6O_5S_2Br_4$	2, 5, 1-Paradibrombenzolsulfosäureanhydrid.
$C_{12}H_8O_5S_2Br_2$	Parabrombenzolsulfosäureanhydrid.
$C_{12}H_8O_9N_2S_2$	Metanitrobenzolsulfosäureanhydrid.
$C_{12}H_{11}O_2NS$	Thionol (?).
$C_{12}H_6O_9N_2S_2Cl_2$	1, 4, 2-Chlornitrobenzolsulfosäureanhydrid.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{14}O_5$	Kondensationsprodukt aus Dimethylphloroglucin + Xylose.
$C_{13}H_{20}O$	*p*-Methoxyhexylbenzol.
$C_{13}H_{12}N_2$	Benzaldehydphenylhydrazon.
$C_{13}H_{11}O_6N$	Diacetat des Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylesters.
$C_{13}H_{20}O_7N_4$	Methyltriäthylammoniumpikrat.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}$	Phenanthren.
$C_{14}H_{14}$	Dibenzyl.
—	Methyldiphenylmethan.
$C_{14}H_{16}$	α-Tertiärbutylnaphtalin.
$C_{14}H_{10}O_2$	Biphenylen-2-carbinol-2'-carbonsäurelacton.
$C_{14}H_{10}O_5+H_2O$	3-Oxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure.
$C_{14}H_{10}O_6$	3, 3'-Dioxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure.
$C_{14}H_{12}O_5$	Kondensationsprodukt aus Phloroglucin + Vanillin.
$C_{14}H_{14}O$	*o*-Methoxyphenylphenylmethan.
—	*p*-Methoxyphenylphenylmethan.
$C_{14}H_{18}O_4$	Diacetat des Propandiol-1, 3-menthylphenyl-2, 2.
$C_{14}H_{28}O_2$	Myristinsäure.
$C_{14}H_6O_2Cl_2$	2, 6-Dichloranthrachinon.
$C_{14}H_7O_3Cl_3$	Trichlorbenzoylbenzoesäure.
$C_{14}H_8O_3Cl_2$	*o*, *m*-Dichlorbenzoylbenzoesäure.
—	*p*-Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure.
$C_{14}H_9O_3Cl$	Benzoyl-4-chlorbenzoesäure.
$C_{14}H_{11}O_3Cl$	Dioxymethylxanthydrolchlorhydrat.
$C_{14}H_{..}O_{..}N_{..}$	...Bisnitrophenyl-1, 2, 4-dihydrotriazol (?).
$C_{14}H_{..}O_{..}N_{..}$	...verbdg. des 2, 4-Dimethylpentan-2-benzylamino-4-ol-1-s...elactons.
$C_{14}H_{23}O_8N$	α-Aminoäthan-α, α, β, β-tetracarbonsäureäthylester.
$C_{14}H_7O_4...Cl$	α-Anthrachinonsulfosäurechlorid.
$C_{14}H_{10}O_2N_4Br_2$	2, 6-Dibrom-1, 4, 5, 8-tetraminoanthrachinon.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{16}$	Äth...enylmethan.
$C_{15}H_8O_5$	...-Ox...chrachinon-2-carbonsäure.
$C_{15}H_{12}O_2$	Meth...henylphtalid.
$C_{15}H_{12}O_5$	...-Ox...phenyl-4-carbonsäure-4'-carbonsäure-methylester.
—	3-Ox...iphenyl-4-carbonsäuremethylester-4'-carbonsäure.
$C_{15}H_{14}O_4$	Red...nsprodukt des Euxanthondimethyläthers.
$C_{15}H_{16}O$	1-*p*-...oxyphenyl-2-phenyläthan.
$C_{15}H_{30}O_2$	Pent...ylsäure.
$C_{15}H_7O_4J$	1-Jo...rachinon-2-carbonsäure.
$C_{15}H_9O_3Cl_3$	Trich...enzoylbenzoesäure-*n*-methylester.
—	Tric...enzoylbenzoesäure-ψ-methylester.
$C_{15}H_9O_4N$	1-Am...nthrachinon-2-carbonsäure.
$C_{15}H_{10}O_3Cl_2$	*p*-Chl...nzoyl-4-chlorbenzoesäuremethylester.
$C_{15}H_{11}O_3Cl$	Benz...-chlorbenzoesäure-ψ-methylester.
—	Be...4-chlorbenzoesäure-*n*-methylester.

$C_{15}H_{11}O_3Cl$	*p*-Chlorbenzoylbenzoesäure-ψ-methylester.
—	*p*-Chlorbenzoylbenzoesäure-*n*-methylester.
$C_{15}H_{13}O_2N$	1-Methyl-3-phenyldioxindol.
$C_{15}H_8O_4NBr$	1-Amino-4-bromanthrachinon-2-carbonsäure.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{10}$	Pyren.
$C_{16}H_{18}$	1, 2-Diphenylbutan.
$C_{16}H_{34}$	Diisooktyl.
$C_{16}H_{10}O_2$	1, 6-Dioxypyren.
$C_{16}H_{12}O$	4, 5-6, 7-Dibenz-Δ-1, 4, 6-cycloheptatrien-1-aldehyd.
$C_{16}H_{14}O_3$	Benzoylbenzoesäure-ψ-äthylester.
$C_{16}H_{14}O_4$	2, 2'-Biphenylendiessigsäure.
$C_{16}H_{14}O_5$	3-Oxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredimethylester.
$C_{16}N_{14}O_6$	3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure.
—	3, 3'-Dioxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredimethylester.
$C_{16}H_{14}O_8$	Chinhydroncarbonsäuremethylester.
$C_{16}H_{18}O_2$	Diorthodimethoxydibenzyl.
—	Dimetadimethoxydibenzyl.
—	Diparadimethoxydiphenyl.
$C_{16}H_{18}O_3$	Anisyläther.
$C_{16}H_{18}O_7$	Triacetat des Kondensationsproduktes 1 Phloroglucin + 1 Acetaldol - 1 H_2O.
$C_{16}H_{11}O_3Cl_3$	Trichlorbenzoylbenzoesäure-*n*-äthylester.
—	Trichlorbenzoylbenzoesäure-ψ-äthylester.
$C_{16}H_{11}O_4J$	4-Jodalizarindimethyläther.
$C_{16}H_{12}OBr_2$	1, 2-Dibrom-4, 5-6, 7-dibenz-Δ-4, 6-cycloheptadien-1-aldehyd.
$C_{16}H_{12}O_2Cl_2$	Biphenylen-2, 2'-diessigsäurechlorid.
$C_{16}H_{12}O_4Cl_2$	3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredichlorid.
$C_{16}H_{12}O_7N_4$	Methylchinoliniumpikrat.
$C_{16}H_{13}O_3Cl$	*p*-Chlorbenzoylbenzoesäure-*n*-äthylester.
$C_{16}H_{13}O_4N$	4-Aminoalizarindimethyläther.
$C_{16}H_{15}O_2N$	1-Methyl-3-phenyldioxindolmethyläther.
$C_{16}H_{16}O_4N_2 + C_2H_5OH$	3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäurediamid.
$C_{46}H_{16}O_4Cl_2$	6, 6' (?)-Dichlor-3, 4, 3', 4'-tetramethoxy-1, 1'-biphenyl.
$C_{16}H_{10}O_7N_2S_2Na_2$	Azofarbstoff: Anilin + α-Naphtol-2, 8-disulfosäure.
$C_{16}H_{11}O_4N_2SNa$	» : Anilin + β-Naphtol-8-sulfosäure.
$C_{16}H_8O_7N_2Br_2S_2Na_2$	» : 1, 2, 4-Dibromanilin + α-Naphtol-2, 8-disulfosäure.
$C_{16}H_9O_4N_2Br_2S\,Na$	» : 1, 2, 4-Dibromanilin + β-Naphtol-8-sulfosäure.
$C_{16}H_9O_7N_2Cl\,S_2Na_2$	» : *o*-Chloranilin + α-Naphtol-2, 8-disulfosäure.
$C_{16}H_9O_7N_2BrS_2Na_2$	» : *o*-Bromalin + α-Naphtol-2, 8-disulfosäure.
$C_{16}H_9O_7N_2JS_2Na_2$	» : *p*-Jodanilin + α-Naphtol-2, 8-disulfosäure.

$C_{16}H_{10}O_4N_2ClSNa$ Azofarbstoff: *o*-(bzw. *m*-, bzw. *p*-)Chloranilin→β-Naphtol-8-sulfosäure.

$C_{16}H_{10}O_4N_2BrSNa$ » : *o*-(bzw. *m*-, bzw. *p*-)Bromanilin→β-Naphtol-8-sulfosäure.

$C_{16}H_{10}O_4N_2JSNa$ » : *o*-(bzw. *m*-, bzw. *p*-)Jodanilin→β-Naphtol-8-sulfosäure.

$C_{16}H_{10}O_4N_3Br_2SNa$ » : 1, 2, 4-Dibromanilin→α-Naphtol-2, 8-disulfosäure.

$C_{16}H_{11}O_4N_3BrSNa$ » : *p*-Bromanilin→α_1-Amido-β_1-naphtol-β_3-sulfosäure.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{36}$ *n*-Heptadekan.

$C_{17}H_{11}O_5N$ Acetylo-1-aminoanthrachinon-2-carbonsäure.

$C_{17}H_{20}O_3N_4$ *d*-Xylosazon.

$C_{17}H_{24}O_5N_2Cl_2$ Additionsprodukt von 2 Mol. Monochloressigsäure an 2-Methylamino-4-methylamino-2-methyl-4-phenylbutan-1-säureanhydrid.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{22}$ γ, δ-Diphenylhexan.

$C_{18}H_{12}O_2$ α-Naphthylphenylcarbinol-*o*-carbonsäurelacton.

$C_{18}H_{14}O_4$ 2, 2'-Biphenylendiacrylsäure.

$C_{18}H_{16}O_6$ 3-Acetoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredimethylester.

$C_{18}H_{18}O_6$ 3, 3'-Dimethoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredimethylester.

$C_{18}H_{34}O_2$ 3, 4-Ölsäure.

— 4, 5-Ölsäure.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Diamid der 2, 2'-Biphenylendiacrylsäure.

$C_{18}H_{22}O_5S_2$ Mesitylensulfosäureanhydrid.

— Pseudocumolsulfosäureanhydrid.

$C_{18}H_{34}O_2Br_2$ 3, 4-Dibromstearinsäure.

— 4, 5-Dibromstearinsäure.

$C_{18}H_{35}O_2J$ β-Jodstearinsäure.

— γ-Jodstearinsäure.

$C_{18}H_{36}O_2S$ Merkaptanostearinsäure.

$C_{18}H_8O_{12}N_6S_2$ Dipikrylderivat des Dithiobrenzcatechins.

$C_{18}H_{14}O_{13}N_2S_3$ Körper $C_{18}H_{14}O_{13}N_2S_3$.

$C_{18}H_{16}O_6N_2Ba + 2\,H_2O$ Methylisatinsaures Barium.

$C_{18}H_{14}O_6N_2Br_2Ba + 2\,H_2O$ 1-Methyl-5-bromisatinsaures Barium.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{40}$ Nonadekan (?).

$C_{19}H_{12}O_3$ Dioxyphenylxanthydrol.

$C_{19}H_{16}O_3$	*p*-Xylyl-2-oxynaphtoesäure-3.
$C_{19}H_{22}O_2$	Anhydrid des 5, 5-Diphenyl-2, 4-dimethylpentan-2, 4, 5-triols.
$C_{19}H_{36}O_2$	3, 4-Ölsäuremethylester.
$C_{19}H_{13}O_3Cl$	Dioxyphenylxanthydrolchlorhydrat.
$C_{19}H_{14}O_6N$	1, *p*-Nitrohydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{19}H_{15}O_2N$	1-Methyl-3-α-naphtyldioxindol.
$C_{19}H_{23}ON$	Anhydrid des 5, 5-Diphenyl-2, 4-dimethylpentan-4-amino-2, 5-diols.
$C_{19}H_{37}O_2J$	β-Jodstearinsäuremethylester.
$C_{19}H_{14}O_5NCl$	1, *p*-Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
—	1, *m*-Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{19}H_{14}O_5NBr$	1, *p*-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
—	1, *m*-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{19}H_{18}O_5NBr_3$	Tribromtrimethylcolchicinsäure.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{14}$	α, α-Dinaphtyl.
$C_{20}H_{16}O_4$	Carbinol des 1-Methoxy-7-oxyphenylxanthydrols.
$C_{20}H_{16}N_2$	Anhydroprod. des Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazons.
$C_{20}H_{18}O_3$	*p*-Xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{20}H_{18}O_4$	1-Hydroxy-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{20}H_{18}O_5$	1-Hydroxyanisil-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{20}H_{18}O_8$	3, 3'-Diacetoxybiphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredimethylester.
$C_{20}H_{26}O_4$	2, 2'-Biphenylendiacetaldehydtetramethylacetal.
$C_{20}H_{40}O_2$	Arachinsäure.
$C_{20}H_{14}O_5S_2$	β-Naphtalinsulfosäureanhydrid.
$C_{20}H_{16}O_4N_2$	Dianilinochinoncarbonsäuremethylester.
$C_{20}H_{17}O_3Cl$	1-Chlor-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{20}H_{17}O_3Br$	1-Brom-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{20}H_{17}O_4Cl$	1-Chloranisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{20}H_{17}O_4Br$	1-Bromanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{20}H_{17}O_6N$	1, *p*-Nitrooxymethylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{20}H_{17}N_2Cl$	Chlorwasserstoffadditionsprod. des Anhydro-Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazons $C_{20}H_{16}N_2$.
$C_{20}H_{18}ON_2$	Diphenyloxyacetaldehydphenylhydrazon.
$C_{20}H_{18}O_4N_2$	1-Carbamidobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{20}H_{22}O_9N_4$	Pikrat des 2. 4-Dimethylpentan-2-benzylamino-4-ol-1-säurelactons.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{20}$	1, 2, 3-Triphenylpropan.
$C_{21}H_{20}O_4$	1-Methoxy-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{21}H_{20}O_5$	1-Oxymethylanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{21}H_{22}O_7$	Kondensationsprodukt aus Dimethylphloroglucin + Furfurol.

$C_{21}H_{13}O_4N$ 1-Anilidoanthrachinon-2-carbonsäure.
$C_{21}H_{17}ON$ Körper $C_{21}H_{17}ON$.
$C_{21}H_{17}O_2N_5$ Dibenzalisocinchomeronsäuredihydrazid.
$C_{21}H_{17}O_7N$ 1, *p*-Nitroacetoxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{21}H_{18}O_4N_2$ Dianilinochinoncarbonsäureäthylester.
$C_{21}H_{19}O_6N$ 1, *p*-Nitrooxyäthylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{21}H_{19}N_2J$ *o*-Jodphenylacetaldehydbenzylphenylhydrazon.
$C_{21}H_{15}O_2N_5Cl_2$ Diorthochlorbenzalisocinchomeronsäuredihydrazid.
$C_{21}H_{20}O_6NBr_3 + H_2O$ Tribromcolchicin.
$C_{21}H_{21}O_6NBr_2$ Dibromcolchicin.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{20}$ Hexahydrodinaphtanthracen.
$C_{22}H_{12}O_4$ lin-Phtaloyloxyanthranol.
$C_{22}H_{12}O_5$ 2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure.
$C_{22}H_{16}O_2$ 2-Benzylanthracen-3-carbonsäure.
$C_{22}H_{18}O_4$ 1, 5-Dibenzyl-2, 4-benzoldicarbonsäure.
$C_{22}H_{22}O_2$ Phenyl-*p*-methoxyphenyl-anisylmethan.
$C_{22}H_{23}O_4$ 1-Äthoxy-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{22}H_{44}O_2$ Isobehensäure.
$C_{22}H_{45}J$ Dokosyljodid.
$C_{22}H_{15}O_4N$ 1, *p*-Toluidoanthrachinon-2-carbonsäure.
$C_{22}H_{20}O_6N_2$ Diacetyl-1, 1'-dimethylisatid.
$C_{22}H_{23}O_7N$ Oxycolchicin.
$C_{22}H_{43}O_2Cl$ Behensäurechlorid.
$C_{22}H_{22}O_6NBr_3$ Tribromcolchicin.
$C_{22}H_{23}O_6NBr_2$ Dibromcolchicin.
$C_{22}H_{24}O_6NBr + CH_3OH$ Monobromcolchicin + Krystallmethylalkohol.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{25}O_4$ 1-Oxypropyl-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{23}H_{46}O_2$ Behensäuremethylester.
— Isobehensäuremethylester.
$C_{23}H_{21}O_6N_5$ Divanilidenisocinchomeronsäuredihydrazid.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{18}O_4$ 1, 5-Di-*p*-toluyl-2, 4-benzoldicarbonsäurelacton.
$C_{24}H_{18}O_6$ 1, 4-Di-*p*-toluyl-2, 5-benzoldicarbonsäure.
— 1, 5-Di-*p*-toluyl-2, 4-benzoldicarbonsäure.
$C_{24}H_{22}O_4$ 1, 5-Di-*p*-tolyl-2, 4-benzoldicarbonsäure.
$C_{24}H_{26}O_9$ Kondensationsprodukt aus Phloroglucin + Propionaldehyd.
$C_{24}H_{26}O_{11}$ Kondensationsprodukt aus Phloroglucin + β-Oxypropionaldehyd.

$C_{24}H_{46}O_2$	Säure $C_{21}H_{43}$. CH=CH . COOH.
$C_{24}H_{48}O_2$	*n*-Tetrakosansäure.
—	Lignocerinsäure.
$C_{24}H_{48}O_3$	α-Oxylignocerinsäure.
$C_{24}H_{24}O_5N_2$	1, *p*-Nitropiperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{24}H_{25}O_3N$	1-Piperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{24}H_{47}O_2Br$	α-Bromtetrakosansäure.
—	α-Bromlignocerinsäure.
$C_{24}H_{47}O_2J$	α-Jodlignocerinsäure.
$C_{24}H_{20}O_3NCl$	1-Benzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterpyridiniumchlorid.
$C_{24}H_{26}O_3NCl$	1-Piperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-chlorhydrat.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{50}O_2$	Tetrakosansäuremethylester.
$C_{25}H_{19}O_6N$	1, *p*-Nitrooxyphenylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{25}H_{20}O_5N + {}^2/_3\,C_6H_6$	1, *p*-Nitroanilidobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{25}H_{22}O_3N_2$	1-Phenylhydrazinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{25}H_{27}O_3N$	1-Piperidino-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{25}H_{27}O_4N$	1-Piperidinoanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{25}H_{49}O_2Br$	α-Bromtetrakosansäuremethylester.
—	α-Bromlignocerinsäuremethylester.
$C_{25}H_{20}O_5N_2Cl$	1, *p*-Nitroanilidobenzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterchlorhydrat.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{18}O_4$	4, 4'-Dibenzoyl-3, 3'-dioxybiphenyl.
$C_{26}H_{22}O_4$	1, *p*-Oxytolylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
—	1-Oxyphenyl-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{26}H_{26}O_7$	1-Malonsäurediäthylesterbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{26}H_{52}O_2$	Lignocerinsäureäthylester.
—	α-Äthoxylignocerinsäure.
$C_{26}H_{21}O_6N$	1, *p*-Nitro-*p*-oxytolylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{26}H_{22}O_5N_2$	1, *p*-Nitrobenzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester.
$C_{26}H_{23}O_3N$	1-Benzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
—	1-Anilido-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{26}H_{23}O_4N$	1-Anilinoanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{26}H_{24}O_3N_2$	1-Phenylhydrazino-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{26}H_{27}O_8N_5$	Methylcinchoninpikrat.
$C_{26}H_{24}O_3NCl$	1-Benzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-chlorhydrat.
$C_{26}H_{24}O_4NCl$	1-Anilinoanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-chlorhydrat.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{24}O_4$	1, *p*-Oxykresyl-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{27}H_{25}O_4N$	1-Benzylaminoanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{18}O$	2, 5-Di-α-naphthyl-3, 4-benzfurfuran.
$C_{28}H_{18}O_2$	*p*-Di-α-naphthoylbenzol.
—	*o*-Di-α-naphthoylbenzol.
$C_{28}H_{18}N_2$	1, 4-Di-α-naphthylphtalazin.
$C_{28}H_{22}O_4$	4, 4'-Dibenzoyl-3, 3'-dimethoxybiphenyl.
$C_{28}H_{22}O_7 + C_6H_6$	Dioxymethylxanthydrol + Krystallbenzol.
$C_{28}H_{34}O_{11}$	Kondensationsprodukt aus Phloroglucin + Acetpropionaldol.
$C_{28}H_{56}O_2$	Montansäure.
$C_{28}H_{55}OCl$	Montansäurechlorid.
$C_{28}H_{55}O_2Br$	α-Brommontansäure.
$C_{28}H_{57}ON$	Montansäureamid.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{28}O_4$	1-(1-Methyl-4-methoäthyl-3-oxyphenyl)-benzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{29}H_{58}O_2$	Montansäuremethylester.
$C_{29}H_{27}O_6N$	1, *p*-Nitro-(1-methyl-4-methoäthyl-3-oxyphenyl)-benzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{14}O_8$	1, 1'-Dianthrachinonyl-2, 2'-dicarbonsäure.
$C_{30}H_{18}O_8$	4, 4'-Dioxy-3, 3'-dimethoxy-1, 1'-dianthrachinonyl.
$C_{30}H_{30}O_4$	1-Oxycymyl-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{30}H_{38}O_{11}$	Kondensationsprodukt aus Phloroglucin + Propionaldol.
$C_{30}H_{58}O_3$	Lanocerinsäurelacton (?).
$C_{30}H_{60}O_3$	Äthoxymontansäure.

C_{31}-Gruppe.

$C_{31}H_{50}O_5$	Polyporol.
$C_{31}H_{24}O_5N_4$	1-*p*-Nitroaminoazophenylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.
$C_{31}H_{25}O_3N_3$	1-*p*-Amidoazobenzolbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{66}$	*n*-Dotriacontan.
$C_{32}H_{22}O_8$	3, 4, 3', 4'-Tetramethoxy-1, 1'-dianthrachinonyl.

$C_{32}H_{26}O_6 + {}^1/_2\ CHCl_3$ 1, *p*-Xylyliden-bis-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 + Krystallchloroform.

$C_{32}H_{26}O_7$ 1-Anisal-di-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

$C_{32}H_{27}O_3N_3$ 1, *p*-Amidoazobenzoi-*p*-xylyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

$C_{32}H_{27}O_4N_3$ 1, *p*-Aminoazobenzolanisyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

C_{34}-Gruppe.

$C_{34}H_{40}ON_4$ Leukobase $C_{17}H_{20}ON_2 + C_{17}H_{22}ON_2 - H_2O$.

$C_{34}H_{40}ON_4 + C_6H_6$ Pinakolin des Tetramethyldiamidobenzophenons.

$C_{34}H_{42}O_2N_4$ Pinakon des Tetramethyldiamidobenzophenons.

C_{38}-Gruppe.

$C_{38}H_{30}O_6$ α, β-Diphenyl-α, β-di-2-oxynaphtoesäure-3-methylesteräthan.

C_{40}-Gruppe.

$C_{40}H_{30}O_7$ 7-Methoxy-1-oxyphenylxanthydrol.

$C_{40}H_{34}O_7$ 1, *p*-Xylyliden-2-oxynaphtoesäure-3-methylester-äther.

$C_{40}H_{34}O_9$ Di-1-anisyl-di-2-oxynaphtoe-3-säuremethylester-äther.

$C_{40}H_{35}O_8N$ Di-1-anisyl-2-oxynaphtoe-3-säuremethylester-imin.

C_{41}-Gruppe.

$C_{41}H_{36}O_9N_2$ sym-Di-1-anisyl-2-oxynaphtoe-3-säuremethylester-carbamid.

C_{42}-Gruppe.

$C_{42}H_{50}O_8N_4 + 6\ H_2O$ Isochinicinoxalat.

$C_{42}H_{50}O_8N_4 + 9\ H_2O$ Chinicinoxalat.

C_{55}-Gruppe.

$C_{55}H_{106}O_6$ Distearinsäure-Palmitinsäureglycerid.

Chemical Lib.

MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

GENERAL LIBRARY
JAN 11 1915
UNIV. OF MICH.

XXXIV. BAND.

JAHRGANG 1913.

WIEN, 1913.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.